



# Altération pluriséculaire des systèmes verre/fer en milieu anoxique : apport des analogues archéologiques à la compréhension des mécanismes

Anne Michelin

## ► To cite this version:

Anne Michelin. Altération pluriséculaire des systèmes verre/fer en milieu anoxique : apport des analogues archéologiques à la compréhension des mécanismes. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT : . tel-00735512

**HAL Id: tel-00735512**

**<https://theses.hal.science/tel-00735512>**

Submitted on 25 Sep 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Commissariat à  
l'Énergie Atomique

Centre National de la  
Recherche Scientifique



Service Interdisciplinaire sur  
les Systèmes Moléculaires et  
les Matériaux, UMR 9956

Laboratoire d'étude du  
Comportement à Long Terme des  
matrices de conditionnement

**Anne MICHELIN**

**Thèse présentée pour l'obtention du  
grade de Docteur en Physique et Chimie des matériaux**

**Altération pluriséculaire des systèmes verre/fer  
en milieu anoxique :  
apport des analogues archéologiques à la  
compréhension des mécanismes**

**Thèse dirigée par Philippe DILLMANN et Stéphane GIN**

**Soutenue le 21 novembre 2011 devant le jury :**

Abdesselam ABDELOUAS  
Karim BENZERARA  
Georges CALAS  
Philippe DILLMANN  
Damien FÉRON  
Stéphane GIN  
Christelle MARTIN  
Delphine NEFF

ÉCOLE DES MINES DE NANTES  
IMPMC  
IMPMC  
SIS2M/IRAMAT  
CEA/SCCME  
CEA/LCLT  
ANDRA  
CEA/SIS2M

Rapporteur  
Membre du jury  
Membre du jury  
Directeur de thèse  
Rapporteur  
Directeur de thèse  
Membre du jury  
Encadrante



## **Résumé**

### **Altération pluriséculaire des systèmes verre/fer en milieu anoxique : apport des analogues archéologiques à la compréhension des mécanismes**

La compréhension des mécanismes d'altération du verre suscite l'intérêt de la communauté scientifique notamment de l'industrie nucléaire, depuis que la vitrification est utilisée dans de nombreux pays pour stabiliser les déchets radioactifs de haute activité obtenus après le retraitement des combustibles usés. En France, on envisage de les stocker dans les argilites du Callovo-oxfordien de l'Est du bassin parisien. Il s'agit d'un stockage basé sur un concept multi-barrière (matrice vitreuse, conteneur en acier inoxydable, surconteneur en fer non allié et barrière géologique) dans le but de confiner de façon durable les radionucléides. Comme les expériences en laboratoire ne permettent pas de prédire directement le comportement de ces matériaux sur des échelles de temps de l'ordre du million d'années et que l'extrapolation ou la modélisation des phénomènes sur des périodes aussi longues, à partir de données à court terme, reste assortie d'incertitudes, la communauté scientifique s'oriente vers des travaux complémentaires destinés à valider ces différentes approches tels que l'étude d'analogues naturels et archéologiques aux verres nucléaires.

Pour cette raison, des laitiers de haut-fourneaux provenant d'un site sidérurgique du XVI<sup>e</sup> (Glinet, Normandie) sont étudiés dans le cadre de cette thèse. Ils comportent en leur sein des zones vitreuses dans lesquelles on observe des inclusions de fonte, corrodées en présence de l'eau qui sature leur milieu d'enfouissement. L'apport de ce travail réside dans la compréhension de l'influence du fer sur les mécanismes et les cinétiques d'altération du verre. Pour atteindre ce but, une première étape a consisté à caractériser les objets archéologiques, particulièrement les interfaces entre le verre et les produits de corrosion, au sein des fissures, en utilisant des techniques d'analyses chimiques et structurales (microspectroscopie Raman, microscopie électronique à balayage ou à transmission, et microscopie par absorption de rayons X sur faisceau synchrotron...) qui permettent de les étudier de l'échelle microscopique à l'échelle nanométrique. Cette étude a permis de proposer un scénario d'altération comportant différents mécanismes qui seraient à l'origine des faciès d'altération observés. La précipitation d'une phase de ferrosilicate a notamment pu être mise en évidence.

Dans un deuxième temps, des expériences d'altération sur des verres de synthèse de composition et de structure similaires aux verres archéologiques ont été menées afin de comprendre les premiers stades de l'altération en présence ou non de fer. Deux phénomènes ont été mis en évidence : la sorption du silicium sur les phases à base de fer et la précipitation de ferrosilicates. Ce dernier semble avoir un impact plus important sur les cinétiques d'altération à court terme.

L'ensemble de ces données indique que, malgré le colmatage précoce des fissures par des carbonates de fer, la présence de fer dans le milieu, rendu soluble par les conditions anoxiques et réductrices qui règnent dans le site, a conduit à augmenter significativement l'altération du verre sur le long terme, principalement en raison de la formation de ferrosilicates.

Les observations faites sur les laitiers ont été croisées avec les données récentes issues des travaux sur les interactions entre le verre nucléaire, le fer et l'argilite du Callovo-Oxfordien. Il en ressort que la précipitation de ferrosilicates pourrait conduire à des effets similaires à ceux observés sur les laitiers. Une meilleure compréhension du processus en jeu, pourrait permettre d'évaluer l'impact sur la durabilité des colis et, si nécessaire, proposer des solutions pour s'affranchir des effets pénalisants.

**Mots clés :** altération en milieu anoxique, analogue archéologique, interaction verre/fer, caractérisation microscopique



## **Abstract**

### **Long term alteration of glass/iron systems in anoxic conditions: contribution of archaeological analogues to the study of mechanisms**

The knowledge of glass alteration mechanisms arouses a great interest over the last decades, particularly in the nuclear field, since vitrification is used to stabilize high-level radioactive wastes in many countries. In the French concept, these nuclear glasses would be stored in geological repositories. This multibarrier system (glass matrix, stainless steel container, low-carbon steel overcontainer, geological barrier) must ensure the durable confinement of radionuclides. But laboratory experiments do not permit to predict directly the behaviour of these materials over typically a million-year timescale and the extrapolation of short-term laboratory data to long time periods remains problematic. Part of the validation of the predictive models relies on natural and archaeological analogues.

Here, the analogues considered are vitreous slags produced as wastes by a blast furnace working during the 16<sup>th</sup> century in the ironmaking site of Glinet (Normandy, France). The choice of these specific artefacts is due to the presence of particular interface between corrosion products and glass matrix inside the blocks. Thus, they can help us to understand the influence of iron corrosion products from the steel containers on the glass alteration mechanisms and kinetics.

A first part of this work concerns the characterization of the archaeological artefacts especially the interfacial area between glass and corrosion products inside cracks using micro and nanobeam techniques ( $\mu$ raman spectroscopy, FEG-SEM, TEM, STXM...). This study has enabled to suggest an alteration process with different geochemical steps that leads to alteration profile observed. One of these steps is the precipitation of an iron silicate phase.

In a second time, leaching experiments were set up on a synthetic glass of similar composition than the archaeological one to understand the first stages of alteration with and without iron. Two phenomena can be observed: silicon sorption and precipitation of iron silicate phase, the latter having a great impact on short term alteration kinetics.

All these data underlines the importance of this iron silicate phase that seems to have a significant effect on long term alteration kinetics.

In the context of nuclear glass alteration, the precipitation of this phase must be taken into account to predict long term behaviour, as it can maintain high rate of dissolution for a long time.

**Keywords:** Anoxic alteration, archaeological analogues, glass/iron interaction, microbeam techniques

## Remerciements

Trois années de travail acharné, d'obstacle, de joie et de rire s'achèvent à présent. Mais il ne faut pas oublier que cette thèse n'aurait pas été possible sans l'aide d'un grand nombre de personnes qui ont contribué directement ou indirectement à sa réussite. C'est le but de ces quelques pages de leur témoigner ma reconnaissance et j'espère, ici, ne pas en oublier trop.

Au tout début, il y a une envie (travailler sur des « archéomatériaux », un mot bien savant pour dire qu'on a envie de travailler sur les objets du passé) et une rencontre heureuse lors d'un stage de master (Lucile Beck). Merci à toi, Lucile, qui m'a permis de rentrer dans le microcosme du patrimoine et qui m'a donné les adresses de mes directeurs de thèse.

Merci évidemment à ces deux derniers: Stéphane Gin et Philippe Dillmann, ainsi qu'à mon encadrante au LAPA, Delphine Neff. Merci de m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail, de m'avoir fait confiance, j'espère vous avoir montré que j'en étais digne... Pendant ces trois ans, j'ai gagné en rigueur, en clarté (même si tu trouves mon style encore trop alambiqué, Philippe) mais j'ai aussi appris à faire un show de mes présentations orales et à toujours allier travail et bonne humeur. J'ai également appris à m'affirmer, à défendre mes idées et tout cela, je le dois à votre encadrement. Une mention particulière à Stéphane, qui a su se rendre disponible quasiment tout au long de cette thèse, pour chaque réunion et pour chaque question, malgré la distance... C'est aussi des moments inoubliables comme nos séances de pioche à Glinet ou encore celles de réflexion sur la ligne CLS à 3 heures du mat, là où, pour, moi tout s'est éclairé.

Je souhaite aussi remercier l'ensemble des membres du jury présent lors de la soutenance de thèse. Je suis très reconnaissante à Damien Féron et Abdesselam Abdelouas d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire : merci de l'attention que vous avez portée à mon travail ainsi que des commentaires constructifs qui en ont résultés. Je remercie Georges Calas d'en avoir été le président ainsi que les examinateurs, Karim Benzerara et Christelle Martin.

Je tiens à remercier Danielle Arribet-Deroin sans qui tout ce travail n'aurait pu être possible puisqu'elle nous a fourni la matière première de cette thèse, à savoir les laitiers archéologiques. Merci aussi de nous avoir accueillis sur place pendant les périodes de fouilles et d'avoir autorisé l'enfouissement d'échantillons sur le site.

Je remercie chaleureusement Laurianne Robinet qui, avant moi, a eu l'occasion de travailler sur ces laitiers : merci d'avoir initié cette étude et de m'avoir transmis les rennes, merci aussi pour ton soutien et tes précieux conseils.

Dans mon apprentissage de la recherche, les Comités de thèse ont représenté des étapes importantes, des tournants dans ma thèse. Merci donc à Jean-Marie Gras, Bernard Bonin, Christelle Martin et Pierre Frugier d'y avoir participé. Ces séances de travail m'ont beaucoup apportées, elles m'ont permis aussi bien de recueillir des avis extérieurs et des éclairages nouveaux pour continuer dans de nouvelles voies que de défendre mes propres idées. Elles m'ont, dans tous les cas, donné l'impression de grandir, de murir et de devenir une véritable chercheuse, écoutée et considérée comme telle.

Cette thèse s'est déroulée dans deux laboratoires du CEA, à Saclay au LAPA et à Marcoule au LCLT au gré de mes tribulations scientifiques. Deux laboratoires, deux styles mais j'ai pour tous deux un même attachement, grâce à toutes ces personnes qui, sur place, m'ont accueilli chaleureusement.

Du côté de Saclay, je tiens en premier lieu à remercier Eric Eliot de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et Valérie Méline, secrétaire plus qu'indispensable, qui a toujours essayé de résoudre mes épineux problèmes administratifs.

Merci également à toutes les petites mains du LAPA (stagiaires, thésards, post-doctorants) qui font vivre le laboratoire et qui insufflent l'énergie, l'âme et la folie dans ces lieux.

Tout d'abord il y a les anciens, ceux qui pour moi seront toujours associés au LAPA ou plutôt au Pierre Süe (son nom d'origine). Pour moi, Pierre Süe était le labo dont je rêvais, celui qui réunissait les excentriques et les loufoques de la science : ceux qui ont décidé de faire rimer science et patrimoine et qui partage, avec moi, la même douce folie. Au sein de cette équipe, je tiens à remercier flok, coloc de bureau et co-promo de thèse. Je me rappellerai longtemps du déménagement de notre bureau, des affiches qui montaient jusqu'au plafond mais aussi ta capacité à te mettre dans des situations improbables et la bonne humeur de tous les jours. Merci aussi de m'avoir fait découvrir ta passion pour la musique bretonne... Je te soutiens à 100% pour cette dernière ligne droite.

Il y a Mandana qui a toujours été présente, qui m'a soutenue du début (à savoir la première mission, « mes vacances à Glinet » avant même le début de ma thèse) jusqu'à la fin (les corrections du manuscrit et même mon premier CV post-soutenance). Merci de toute ton aide notamment pour le montage en anoxie et les manips synchrotron et microsonde. Difficile de résumer tout ça. En vrac, je citerai quelques moments mémorables : notre étonnante rencontre avec les contrôleurs suisses, les journées « trépidantes » à St Jérôme, les (nombreux) mojitos et ragots partagés... Merci d'avoir égayé la vie au labo aussi bien par tes tenues multicolores que par ton sourire. Sans toi, c'est sûr, la thèse aurait été plus dure...

J'en profite aussi pour saluer les « nouveaux » de l'équipe corrosion : Emeline (merci d'avoir partagé mes missions STXM et mes états d'âmes sur cette dernière année de thèse), Hugues (allez, tiens bon !!!) et Marie.

Merci également aux archéo. Bien sûr, j'ai toujours été du côté obscur de la force (la corrosion) mais j'ai toujours secrètement rêvé de faire partir des leurs. Merci à Max (et ses remarques toujours pertinentes sur mes erreurs de français, bonne chance avec le petit Tibor !!!), Steph ma voisine de bureau, Alex (pour les innombrables conversations sur le trajet quand j'arrivais à ne pas m'endormir !), Marie-Pierre (qui était un pilier du labo, merci de ton aide, merci aussi de m'avoir fait découvrir la pièce de terre, je te souhaite le meilleur pour la suite), Sylvain et tous les autres...

Au sein du labo, il y a aussi (quelques) permanents. Je souhaite remercier Jean-Paul Gallien pour son aide dans le labo de chimie même si j'aurai rêvé qu'il arrive plus tôt pour m'aider sur mon montage !!! Merci d'en prendre soin en mon absence... Je remercie également Eddy Foy, le roi du labo, pour toute l'aide et le soutien que tu m'as apporté : aussi bien d'un point de vue technique (avec toujours des nouveaux défis à relever comme pour la DRX sous flux d'azote), administratif (vu tous les horus que tu as dû faire pour moi) mais aussi pour avoir été de toute les sorties...

Une spéciale dédicace à Steph et Eddy pour m'avoir aidé dans la panique des derniers jours.

Je tenais également à remercier l'équipe du LEEL, une autre branche rescapée du Pierre Süe. Votre présence à ma soutenance m'a fait très plaisir. Merci à Jim Hoarau (ta gentillesse tout au long de ma thèse m'a beaucoup touchée), Yvan Kilisky (toujours motivé pour sortir !!!), Hicham Khodja (merci d'avoir autorisé mes manips microsonde), Caroline Raepsaet, Suzy Surble, et tous les autres. Je tiens également à remercier Elodie, unique thésarde de ce groupe, pour tous ces trajets où on a pu partager nos malheurs de thèse et aussi quelques recettes autour des courgettes !!! Un remerciement particulier à François Saillant et Didier Guillier pour avoir « animé » au quotidien les pauses café et pour m'avoir toujours aidée dans l'atelier.

Merci enfin à tous ceux que j'ai pu croiser au 637 (notamment l'ancienne équipe science de la terre), pour tous ces fous rires aux pauses café, pour les pots du vendredi midi qui s'éternisaient et les barbecues plus ou moins autorisés...

Et puis, côté Marcoule, il y a le LCLT : même si je n'ai été là-bas qu'une thésarde à mi-temps, je vous remercie tous pour la bonne ambiance, l'aide et le soutien que j'y ai reçu. J'ai aussi appris qu'il y a toujours une bonne occasion d'apporter des friandises et des gâteaux au labo !!!

Un grand merci à Pierre Frugier. Merci pour ton aide sur la modélisation (même si, comme tu peux le voir, pas une ligne ne lui est consacrée dans cette thèse) mais aussi pour nos discussions scientifiques sans fin. Elles ont beaucoup compté notamment lorsque j'ai rédigé ma discussion... Mais j'ai tout autant apprécié les discussions non scientifiques, qu'elles soient politiques, économiques ou autre comme ce jour mémorable où j'ai découvert l'existence des tortue-alligator...

Je souhaite aussi remercier Jean-Pierre Mestre pour les nombreuses heures passées au MEB-FEG, parfois à des horaires invraisemblables. Merci à Jean-Louis Chouchan pour m'avoir aidé sur toutes les manips et pour en avoir pris soin en mon absence. Il y en a tant d'autre à remercier... Un grand merci à (dans le désordre) : Frédéric Bouyer (notamment pour ton aide sur Hytec), Patrick Jollivet (pour les dosages chromatographique et pour m'avoir ramené un grand nombre de fois sur Avignon), Florence Bruguier (pour les prélèvements soxhlet et statique), Diane Rebiscoul (pour ton enthousiasme et tes conseils avisés), Géraldine Parisot (pour les dosages ICP), Nicole Godon, Yves Minet, Nadine Daïni-Staub... J'ai aussi énormément apprécié l'ambiance et l'entraide entre thésards et post-doc. Je remercie Mat (pour m'avoir logé pendant le festival et pour les analyses de carbonates), Sara (je n'oublierai pas notre séjour à Savannah !!!), Estelle (j'ai apprécié nos conversations et je suis sûre que ta thèse sera super), Ibrahim, Claire, David... Un petit coucou particulier à Emilien, le seul qui, comme moi, a expérimenté le LAPA et le LCLT et qui m'a bien dépannée lors de mes missions sur Marcoule. Merci aussi à la nouvelle génération que je connais moins bien mais qui, il me semble, est digne de prendre la relève...

Merci à l'équipe verre de Marcoule (le LDMC) : la fabrication de mon verre a été un long et difficile périple parsemé d'embûches et de rebondissements. Qui aurait pu penser à l'avance que cette synthèse nécessiterait autant d'acharnement et évidemment de rencontres scientifiques... Merci à Sophie Schuller, Jean-Luc Dussossoy, Olivier Pinet pour leur précieux conseils aussi bien sur la démixtion, les plans d'expériences que sur la valence du fer. Et puis sur le terrain, il y a Nicolas Bousquet, Bruno Penelon, Sylvain Mure, Thierry Blisson, Virginie Lemaitre et les autres. Merci d'avoir pris le temps de m'aider et de ne pas m'en avoir trop voulu pour toute la casse (désolé pour le creuset platine et le four !!!).

Cette thèse est aussi le résultat de nombreuses collaborations extérieures, chacun ayant apporté une touche personnelle et unique à ce travail. Je sais que mon matériau était loin d'être évident, les défis techniques nombreux et jamais il n'a pu être traité en routine. C'est évidemment ce qui pour moi l'a rendu intéressant mais qui a fait s'arracher les cheveux à pas mal de personnes.

Il me faut citer Eric Leroy et Jean-Philippe Couzinié de l'ICMPE pour leur contribution au MET. Merci à Eric pour tout ce que tu as fait : aussi bien au MET, que pour les essais tomo ou pour m'avoir fait utiliser ImageJ.

Merci à Martiane Cabié et à son labo (le CP2M) pour les lames minces : j'y suis tant allée que j'aurai pu avoir une carte de fidélité là-bas. Je sais que j'en ai demandé toujours plus, plus vite et dans des conditions parfois extrêmes (vive l'anoxie !!!).

Merci à Aurélie Habert et Mathieu Pinault du SPAM pour l'accès au MEB-FEG, mon outil fétiche et compagnon de galère. Cette aide m'a réellement facilité la vie.

Je tiens également à remercier Philippe Sciau et Christian Roucau du CEMES. Mes quelques séjours à Toulouse pour des séances MET ont été très enrichissants.

Merci à Alain Wattiaux de l'ICMCB qui a gentiment accepté de passer mes échantillons aux Mössbauer et Olivier Rozenbaum de l'ISTO pour les images de tomographie.

Lors de ma dernière année de thèse, j'ai découvert une nouvelle technique, le STXM, et je me dois de remercier Karim Benzerara et Sylvain Bernard pour m'avoir initiée aux joies de cette dernière. Merci d'avoir pris le temps de me former sur les logiciels, merci pour toute cette aide et pour tous vos précieux conseils.

Enfin j'ai eu l'occasion d'avoir du temps d'analyse sur deux lignes Synchrotron, la ligne Pollux du SLS et la ligne 10ID-1 du CLS. Je les remercie pour nous avoir accueillis ainsi que les opérateurs qui nous ont aidés à toute heure du jour et de la nuit. Ces résultats de dernières minutes ont permis de confirmer des hypothèses qui ont fait aboutir ma discussion

Merci à tous mes amis de CPB de m'avoir supportée dans les derniers mois et surtout Anso, qui a vécu avec un mois d'avance les mêmes déboires de fin de thèse et qui a pu me prévenir avant de ce qui m'attendait (même si j'ai fini par tomber dans les mêmes écueils...)

Merci, Jacques et Claude, pour être venu à ma soutenance, cette surprise m'a fait énormément plaisir. Et merci pour ton tableau, Jacques, tu le croiras ou pas, mais c'est un peu grâce à lui si j'ai tenu pendant la rédaction, il a représenté pour moi un moyen de me ressourcer.

Pour finir, il me tient à cœur de remercier toute ma famille qui m'a soutenue tout au long de la thèse, en particulier mon Pôpa pour avoir assuré pendant les dernières semaines. Je remercie également ma maman, ma petite sœur et ma belle-maman pour le magnifique pot de fin de thèse auquel je n'ai pas vraiment contribué !!!

Merci à mon amour de m'avoir attendu tout ce temps, je sais que la fin et la concomitance de nos soutenances ont été dure mais à présent que tout est fini, je ne regrette rien !!!!

Je dédie cette thèse à mes 128 clones que j'ai tués à la tâche et aux bisounours car ils existent quoiqu'on en dise et je continuerai à être leur porte-parole dans mes futures aventures scientifiques...

...

Je ne remercie pas la sncf qui a fait de mes voyages un enfer et est à l'origine de trop nombreuses heures perdues...

# Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique.....</b>	<b>11</b>
<b>A. Le contexte de l'étude .....</b>	<b>11</b>
1. Les déchets radioactifs .....	11
2. Le stockage en couche géologique profonde .....	14
3. Le concept multi-barrières de l'ANDRA .....	16
4. Le choix des matériaux .....	18
a) Le verre.....	19
b) Le fer .....	20
5. Scénario envisagé pour l'évolution du stockage géologique : les mécanismes clés .....	20
<b>B. Altération du verre en milieu aqueux .....</b>	<b>23</b>
1. Les mécanismes d'altération des verres silicatés.....	24
a) L'hydratation .....	24
b) L'interdiffusion ou échange ionique .....	25
c) L'hydrolyse.....	29
d) La compétition entre interdiffusion et hydrolyse .....	33
e) L'évolution des mécanismes en milieu concentré : condensation et précipitation...34	
2. L'altération du verre nucléaire.....	39
a) Le faciès d'altération.....	39
b) La cinétique d'altération en fonction du temps .....	41
c) La modélisation des cinétiques d'altération .....	43
3. Les analogues naturels et archéologiques des verres nucléaires .....	51
a) Les analogues retenus et les raisons de l'analogie .....	53
b) L'apport des analogues sur le long terme.....	60
<b>C. L'influence de l'environnement sur l'altération du verre : le cas du fer.....</b>	<b>64</b>
1. La corrosion du fer en milieu aqueux .....	64
a) Les conditions d'altération .....	64
b) Les réactions.....	65
c) Les produits de corrosion .....	67
d) La corrosion en milieu carbonaté et anoxique .....	71
2. L'influence du fer sur le court terme : l'altération des systèmes verre/fer en laboratoire.....	73
a) La sorption du silicium.....	73
b) La formation de silicate de fer .....	75
c) L'influence du fer sur la structure du gel .....	78
3. L'influence du fer sur le long terme : le système verre/fer en milieu naturel .....	80
<b>D. Les objectifs de la thèse .....</b>	<b>81</b>
<b>Chapitre II : Méthodologie, corpus et techniques expérimentales.....</b>	<b>85</b>
<b>A. La méthodologie.....</b>	<b>85</b>
<b>B. Corpus expérimental .....</b>	<b>91</b>
1. Les objets archéologiques.....	91
a) Description du site .....	91
b) Les laitiers de hauts fourneaux .....	93
c) Description d'un bloc de laitier .....	94
2. Les objets de synthèse .....	95

<b>C. Techniques expérimentales et protocoles d'altération .....</b>	<b>97</b>
1. Caractérisation des objets archéologiques .....	97
a) Le réseau de fissures .....	97
b) Le matériau sain/ Les faciès d'altération.....	103
2. Etude de l'altération du verre de synthèse.....	113
a) L' altération du verre seul en eau pure .....	113
b) Les expériences intégrales .....	119
c) Le code géochimique JCHESS .....	125

**Chapitre III : Altération à long terme -  
Caractérisation du système archéologique.....129**

<b>A. Caractérisation du réseau de fissures .....</b>	<b>129</b>
1. Description générale du réseau .....	129
2. Colmatage et circulation de l'eau .....	133
<b>B. Caractérisation du verre sain .....</b>	<b>136</b>
1. Echelles millimétrique et micrométrique .....	136
2. Echelle sub micrométrique .....	139
<b>C. Caractérisation des faciès d'altération au sein des fissures.....</b>	<b>144</b>
1. Partie centrale .....	144
2. Zone intermédiaire .....	146
3. Couche en contact avec le verre sain .....	152
a) Les deux faciès d'altération.....	153
b) La valence du fer dans les faciès d'altération.....	163
c) L'épaisseur de la zone de verre altéré .....	166

**Chapitre IV : Altération à court terme - Etude expérimentale d'un système synthétique..171**

<b>A. Lixiviation en température et en eau pure.....</b>	<b>171</b>
1. Détermination de la vitesse initiale de dissolution .....	171
a) Test en Soxhlet dérivé à 30°C .....	171
b) Test en Soxhlet dérivé à 50°C .....	173
c) Test en Soxhlet dérivé à 70°C .....	177
d) Test en Soxhlet à 100°C .....	179
2. Etude de la chute de vitesse .....	181
a) Evolution du pH.....	181
b) Comportement des différents éléments .....	182
<b>B. Expériences intégrales .....</b>	<b>185</b>
1. Sur le site de Glinet .....	185
a) Réplique du laitier en contact avec du fer .....	185
b) Verre SON68 en contact avec du fer.....	188
2. En laboratoire.....	189
a) Fissures modèles sans ajout de fer .....	190
b) Fissures modèles avec sidérite.....	193
c) Fissures modèles avec fer .....	197

<b>Chapitre V : Discussion.....</b>	<b>209</b>
<b>A. Mécanismes d'altération du verre.....</b>	<b>210</b>
1. Mécanismes d'altération des laitiers archéologiques .....	210
a) Altération d'un verre démixté.....	210
b) Interprétation des différentes zones des faciès dans les mécanismes d'altération .....	213
c) Chronologie et compétition entre les différents mécanismes.....	225
d) Scénario d'altération .....	229
e) Influence du fer sur les mécanismes d'altération .....	232
2. Mécanismes d'altération du verre synthétique .....	233
a) Altération du verre sans ajout de fer .....	233
b) Altération des fissures modèles avec sidérite .....	235
c) Altération des fissures modèles avec fer métallique .....	236
<b>B. Cinétiques d'altération du verre .....</b>	<b>241</b>
1. Le couplage chimie-transport .....	241
2. Influence des mécanismes liés à la présence du fer sur l'état d'altération du verre .....	242
a) Les premiers stades de l'altération.....	242
b) Le long terme .....	246
<b>C. Du laitier archéologique au verre nucléaire.....</b>	<b>253</b>
1. Différences entre systèmes archéologique et nucléaire.....	253
2. Apport de l'étude des laitiers archéologiques à celle des verres nucléaires.....	254
<b>Conclusion.....</b>	<b>261</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>269</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>283</b>



# Table des figures

Figure 1: La classification des déchets radioactifs selon leur niveau de radioactivité.....	12
Figure 2 : Le principe du stockage géologique : l'exemple du laboratoire souterrain de Bure.....	16
Figure 3 : Schéma d'une alvéole de stockage des déchets de haute activité (d'après ANDRA, 05c)....	18
Figure 4 : Principe du confinement de produits de fission dans le verre nucléaire.....	19
Figure 5 : Schéma de l'évolution d'un colis en condition de stockage géologique.....	22
Figure 6 : Méthodologie adoptée pour prévoir le comportement du verre à long terme .....	23
Figure 7 : Coefficient de diffusion l'eau a 90°C a travers des structures silicatées en fonction du rapport entre le diamètre des anneaux de silice et le diamètre cinétique d'une molécule d'eau (d'après Bunker, 94).....	25
Figure 8 : Echange ionique sur différentes unités structurales en fonction du pH de la solution (Bunker, 94).....	27
Figure 9 : Allure des courbes des vitesses initiales de dissolution du verre SON68 à 50°C et 90°C en fonction du pH (d'après Advocat, 91).....	31
Figure 10 : Mécanisme d'hydrolyse (Bunker, 94) .....	31
Figure 11 : Ordres de grandeur des temps d'atteinte de l'état stationnaire et des épaisseurs associées en fonction du coefficient d'interdiffusion et de la vitesse de dissolution.....	34
Figure 12 : Faciès d'altération du verre nucléaire : image MEB-FEG (Cailleteau, 08) et schéma.....	39
Figure 13 : Schéma de l'évolution des mécanismes et des cinétiques d'altération du verre nucléaire en fonction du temps en milieu confiné.....	41
Figure 14 : Diagramme énergétique d'une réaction chimique élémentaire .....	44
Figure 15 : Représentation des principaux mécanismes pris en compte dans le modèle GRAAL .....	50
Figure 16 : Méthodologie appliquée lors d'étude d'analogues des verres nucléaires.....	52
Figure 17 : Faciès d'altération du verre basaltique : schéma, photographie optique (Stroncik et Schmincke, 02) et image MET (Crovisier, 03) .....	53
Figure 18 : Vitesse initiale de dissolution en fonction de la température pour des verres basaltiques et nucléaires (d'après Techer, 99).....	56
Figure 19 : Faciès d'altération du verre rhyolitique : image MEB (Yokoyama, 02) et schéma .....	57
Figure 20 : Faciès d'altération dans une fissure d'un verre sodo-calcique altéré 1800 ans en eau de mer : image MEB, profil EDS et schéma (d'après Verney-Carron, 08b).....	59
Figure 21 : Comparaison des vitesses d'altération apparentes de verres basaltiques estimées à partir des épaisseurs d'altération et des $V_0$ calculées à 0 et 15°C (d'après Techer, 99) .....	62
Figure 22 : Evolution des conditions d'enfouissement en fonction du temps (d'après King, 08) .....	65
Figure 23 : Diagrammes de Pourbaix pour un système Fe-H <sub>2</sub> O et Fe-CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O à 25°C (d'après Turgoose, 82).....	67
Figure 24 : Evolution des pertes de masses normalisées en fonction du temps lors de la lixiviation du verre SON68 seul et avec de la magnétite (d'après Rebiscoul, 11).....	74
Figure 25 : image MEB et cartographies élémentaires par EDX des silicates de fer observés par Rebiscoul et al. (11).....	76
Figure 26 : Evolution des pertes de masses pour différentes solutions d'altération en présence et en l'absence de fer (McVay et Buckwalter, 83) .....	77
Figure 27 : Schéma de la méthodologie appliquée pour comprendre l'influence du fer sur l'altération du verre .....	86
Figure 28 : Schéma du protocole de caractérisation des objets archéologiques.....	89
Figure 29 : Schéma du protocole d'étude de l'altération du matériau de synthèse .....	90
Figure 30 : Le site de Glinet : vue du haut-fourneau et localisation.....	91
Figure 31 : Plan du site de Glinet (localisation des piézomètres et des zones de prélèvement des objets archéologiques).....	93
Figure 32: Photographie d'un bloc de laitier (a) et d'une coupe une fois mis en résine (b) .....	94
Figure 33 : Photographie de l'échantillon prélevé dans le bloc GL08-11, bloc reconstitué à partir des images de microtomographie, visualisation du réseau et d'éléments de densité proche.....	98
Figure 34 : Schéma de la préparation des échantillons pour l'expérience de marquage par D <sub>2</sub> O .....	99
Figure 35 : Schéma du principe d'analyse du deutérium par NRA (nuclear reaction analysis).....	100

Figure 36 : Cartographies de répartition du fer, du silicium et du calcium obtenues par analyse PIXE pour une fissure de l'échantillon GL10-05 .....	101
Figure 37 : Spectre NRA enregistrée dans une fissure d'un laitier archéologique.....	102
Figure 38 : Cartographie de répartition du deutérium obtenue par analyse NRA pour une fissure de l'échantillon GL10-05.....	102
Figure 39 : Image MEB (en électron secondaire) d'un échantillon (à l'interface verre/produits de corrosion) en cours d'amincissement par FIB et image MET de la lame obtenue.....	107
Figure 40 : Schéma du principe d'une ligne STXM et photographies de la ligne 10ID1 à CLS (ligne et chambre d'analyse), d'après Hitchcock (08) .....	111
Figure 41 : Schéma du principe de lixiviation en soxhlet dérivé .....	115
Figure 42 : Photographie du lieu d'enfouissement des échantillons et exemple d'un assemblage verre/fer (photographie et schéma) .....	120
Figure 43 : Préparation d'une fissure modèle (schéma et photographie) (a) et vues en coupe des différentes expériences (b) .....	121
Figure 44 : Schéma et photographie du dispositif expérimental .....	122
Figure 45 : Photographie du montage de microdiffraction des rayons X.....	123
Figure 46 : Exemple de cliché de diffraction et du diagramme obtenu après intégration.....	124
Figure 47 : Photographie d'un tronçon du bloc GL08-11 et localisation d'un échantillon prélevé pour tomographie .....	130
Figure 48 : Image MEB-FEG d'une coupe transversale de l'échantillon GL08-01C.....	131
Figure 49 : Photographie de l'échantillon prélevé dans le bloc GL08-11, visualisation par microtomographie X du réseau de fissures .....	131
Figure 50 : Visualisation d'une fissure non comblée à partir des images de microtomographie des rayons X .....	132
Figure 51 : Photographie d'un petit échantillon et visualisation du réseau à partir des images de microtomographie des rayons X.....	133
Figure 52 : Microphotographie optique, cartographies extraites des spectres PIXE du Fer (raie K alpha) et NRA du deutérium sur une coupe transversale de l'échantillon GL10-05 après immersion dans de l'eau deutérée .....	134
Figure 53 : Photographie de l'échantillon GL10-05 et cartographies de répartition du deutérium...	135
Figure 54 : Spectres NEXAFS obtenus au seuil $L_{2,3}$ du fer pour le verre sain d'un objet archéologique et pour deux verres de référence .....	137
Figure 55 : Diagramme ternaire $CaO-FeO-SiO_2$ .....	139
Figure 56 : Spectre Raman du verre sain sur l'échantillon GL08-03 comparé à celui de la silice ....	140
Figure 57 : Image MET de la microstructure démixtée du verre sain .....	141
Figure 58 : Représentation de la phase de sphérules en 3D après traitement des images acquises par microtomographie des électrons sur l'échantillon GL08-11-F-3.....	142
Figure 59 : Image MEB-FEG (a) et MET (b) d'une fissure de l'échantillon GL08-01C .....	144
Figure 60 : Spectres Raman de la sidérite (a) et de la chukanovite (b).....	145
Figure 61 : Spectre NEXAFS au seuil $L_{2,3}$ du fer dans la zone centrale d'une fissure et pour une référence de sidérite.....	145
Figure 62 : Histogramme présentant le nombre de fissures selon l'épaisseur moyenne de la zone intermédiaire ( $\mu m$ ).....	147
Figure 63 : Front festonné observé sur une fissure de l'échantillon GL08-11-F-2 par MEB-FEG et sur une fissure de l'échantillon GL06-02 par MET.....	147
Figure 64 : Spectre NEXAFS au seuil $L_{2,3}$ du fer dans la zone intermédiaire.....	148
Figure 65 : Images MET des fibres dans la zone intermédiaire, à l'interface avec le verre altéré (échantillon GL08-01A).....	149
Figure 66 : Images MET des fibres les plus développées (échantillon GL08-07A) et clichés de diffraction des électrons correspondant.....	149
Figure 67 : Image MET des fibres présentes dans la zone intermédiaire et profil EDS traversant l'une d'entre elles.....	150
Figure 68 : Spectres NEXAFS extraits des fibres au seuil K du carbone et au seuil $L_{2,3}$ du fer et cartographies de répartition de ce type de spectre sur l'échantillon .....	151
Figure 69 : Images MET de l'interface verre altéré/zone intermédiaire où les sphérules sont coupées en deux (a). Image MEB-FEG d'une fissure récente traversant les sphérules (b).....	152

Figure 70 : Image MET de la zone de verre altéré pour l'échantillon GL08-01A lame 2.....	153
Figure 71 : Images MEB-FEG pour le faciès de type 1 (a) et de type 2 (b).....	154
Figure 72 : Image MEB-FEG d'une fissure de l'échantillon GL08-10Br. Superpositions de cette image avec les cartographies élémentaires du silicium, de l'aluminium, du fer et du calcium.....	155
Figure 73 : Image MET d'une fissure de l'échantillon GL08-01C et profil EDS associé.....	156
Figure 74 : Image MET et profils EDS pour une fissure de l'échantillon GL06-02.....	157
Figure 75 : Images MEB-FEG et cartographies élémentaires (silicium, aluminium, fer et calcium) pour une fissure de type 2 de l'échantillon GL08-11-C.....	159
Figure 76 : Images MET d'une fissure de l'échantillon GL08-01A lame 1 et profil EDS.....	160
Figure 77 : Profils EDS à l'interface entre le verre sain et la couche de verre altéré VA2 pour l'échantillon GL08-01A lame 1.....	161
Figure 78 : Image MEB-FEG de l'interface verre/ sidérite étudiée (a), image FIB de la lame mince réalisée (b), image de l'absorption à 710 eV (c), spectres NEXAFS dans les différentes zones de la lames (d, e) et cartographie de répartition de ces différents spectres (f).....	164
Figure 79 : Image MET du verre altéré dans un type 2 et spectres NEXAFS au seuil L2,3 du fer dans le verre altéré avec fer (région 1) et dans le front oxydé (région 2).....	165
Figure 80 : Nombre de fissures en fonction de l'épaisseur de verre altéré ( $\mu\text{m}$ ).....	166
Figure 81 : Graphique représentant l'épaisseur de verre altéré (en $\mu\text{m}$ ) en fonction des dimensions de l'ouverture initiale (en $\mu\text{m}$ ).....	167
Figure 82 : Evolution des pertes de masses normalisées en fonction du temps à 50°C.....	172
Figure 83 : Evolution des pertes de masse normalisées du calcium sur la masse volumique du verre en fonction de la racine carrée du temps (à 30°C).....	173
Figure 84 : Evolution des pertes de masses normalisées en fonction du temps à 50°C.....	174
Figure 85 : Images MEB-FEG d'un grain très fracturé après lixiviation à 50°C.....	175
Figure 86 : Image MEB-FEG d'un grain altéré en Soxhlet dérivé à 50°C.....	176
Figure 87 : Image MEB-FEG d'un cristal supposé de gibbsite et le spectre EDS associé, observé sur un grain altéré en Soxhlet dérivé à 50°C.....	176
Figure 88 : Evolution des pertes de masses normalisées en fonction du temps à 70°C.....	177
Figure 89 : Evolution des pertes de masse normalisées du calcium sur la masse volumique du verre en fonction de la racine carrée du temps.....	178
Figure 90 : Images MEB-FEG de la surface du coupon altéré en Soxhlet à 100°C.....	179
Figure 91 : Images MEB-FEG du coupon altéré en Soxhlet à 100°C observé sur la tranche.....	180
Figure 92 : Evolution du pH en fonction du temps pour les différents tests statiques.....	182
Figure 93 : Evolution des pertes de masse normalisées en fonction du temps pour les différentes expériences en statique.....	184
Figure 94 : Images MEB-FEG de l'échantillon verre synthétique/fer après 21 mois d'altération sur site.....	186
Figure 95 : Couche de carbonate de fer calciée : image MEB-FEG et profil EDS.....	187
Figure 96 : Observation par MEB-FEG de l'échantillon SON68/fer : vue d'ensemble et zoom sur la couche de verre altéré.....	188
Figure 97 : Gel d'altération du verre SON68 : Repérage des pointés sur image MEB-FEG et spectres EDS obtenus.....	189
Figure 98 : Images MET de la fissure modèle sans ajout de fer.....	191
Figure 99 : Evolution des pertes de masse en fonction du temps pour les fissures modèles sans ajout de fer.....	192
Figure 100 : Schéma du faciès d'altération dans les fissures sans fer.....	192
Figure 101 : Coupe transversale de la fissure avec sidérite observée par MEB-FEG et cartographie EDS du fer correspondante.....	193
Figure 102 : Image MEB-FEG de la fissure modèle avec sidérite altéré 3 mois.....	193
Figure 103 : Images MET et profil EDS pour la fissure modèle altérée 7 mois.....	194
Figure 104 : Image MET de cristaux de sidérite et profil EDS obtenu.....	195
Figure 105 : Evolution des épaisseurs d'altération en fonction du temps pour la fissure avec sidérite (cœur et bords).....	196
Figure 106 : Schéma du faciès d'altération dans les fissures avec sidérite.....	196
Figure 107 : Image MEB-FEG d'une extrémité de la fissure avec fer altéré 3 mois et du diffractogramme de rayons X correspondant à cette zone.....	197

Figure 108 : Images MEB-FEG aux extrémités des fissures modèles avec fer à 3 mois (figure de gauche) et 7 mois d'altération (figure de droite) .....	198
Figure 109: Evolution des épaisseurs d'altération en fonction du temps pour les différentes expériences intégrales (cœur et bords).....	198
Figure 110 : Exemple de diffractogramme des rayons X au cœur de la fissure avec fer altérée 7 mois .....	199
Figure 111 : Image MEB-FEG de la fissure avec fer altérée 7 mois et cartographie EDS d'une zone d'interface zoomée.....	201
Figure 112 : Images MET de la zone de verre altéré dans le cas fissure modèle avec fer et profil EDX .....	202
Figure 113 : Spectres NEXAFS au seuil $L_{2,3}$ du fer dans la zone de ferrosilicates, de verre altéré et du verre sain.....	203
Figure 114 : Comparaison d'images MEB-FEG de fissures avec faible ouverture initiale : sur échantillon altéré en laboratoire et sur échantillon archéologique .....	204
Figure 115 : Schéma des deux faciès observés dans les fissures modèles avec fer.....	205
Figure 116 : Schéma des faciès d'altération pour les différentes expériences intégrales (au centre des fissures).....	206
Figure 117 : Tableau des épaisseurs d'altération mesurées selon le type d'expériences et la localisation dans la fissure.....	206
Figure 118 : Schéma de l'altération d'un verre présentant une séparation de phase du type « dispersion de sphérules dans une matrice moins durable ».....	211
Figure 119 : Rappel des deux faciès principaux d'altération au sein des fissures des laitiers archéologiques .....	213
Figure 120 : Diagramme Pourbaix pour le piézomètre 12 ( $[Fe^{2+}] = 168 \text{ mmol/L}$ ; Alcalinité = 6,8 meq/L, données de Saheb, 08), $T^{\circ}C=25^{\circ}C$ .....	214
Figure 121 : Schéma de l'évolution de la nature des carbonates dans une fissure au cours de l'altération.....	216
Figure 122 : Schéma représentant la compétition entre les carbonates de fer et les ferrosilicates au cours de l'altération.....	218
Figure 123 : Schéma du mécanisme d'interdiffusion au sein d'une fissure.....	220
Figure 124 : Schéma du mécanisme d'hydrolyse au sein d'une fissure.....	223
Figure 125 : Schéma expliquant la pénétration du fer dans le verre altéré par précipitation de ferrosilicates.....	224
Figure 126 : Schéma représentant l'avancée des fronts des différents mécanismes sur la moitié d'une fissure en fonction de deux paramètres (proximité d'une source de fer et renouvellement de l'eau) .....	229
Figure 127 : Schéma récapitulatif des différentes étapes de l'altération des laitiers archéologiques au sein d'une fissure.....	231
Figure 128 : Faciès d'altération sur une moitié de fissure pour les différentes expériences intégrales .....	233
Figure 129 : Hypothèses des mécanismes à l'origine du faciès d'altération du verre synthétique en l'absence de fer.....	235
Figure 130 : Schéma représentant l'évolution du gel avec et sans ajout de fer métal .....	238
Figure 131 : Schéma représentant les faciès d'altération obtenus en fonction des conditions environnementales .....	240
Figure 132 : Photographie d'un échantillon de laitiers et image MEB-FEG d'une fissure débouchant sur l'extérieur.....	241
Figure 133 : Représentation de l'évolution des épaisseurs d'altération au cours du temps pour les différentes expériences intégrales (les épaisseurs correspondantes à une altération en V0 sont aussi reportées) .....	244
Figure 134 : Evolution possible du pH et conséquences sur les mécanismes.....	245
Figure 135 : Démarche adoptée pour estimer l'évolution des cinétiques d'altération du verre archéologique.....	247
Figure 136 : Principe utilisé pour déterminer l'épaisseur théorique d'altération sur le long terme..	248
Figure 137 : Epaisseurs d'altération mesurées sur les objets archéologiques en fonction de l'ouverture des fissures comparées aux épaisseurs extrapolées à partir des expériences à court terme .....	251

## Table des tableaux

<i>Tableau 1 : Composition du verre R7T7 et de son équivalent inactif SON 68 (d'après Godon, 04) - PF = produits de fission .....</i>	<i>13</i>
<i>Tableau 2 : Energie d'activation de différents verres silicatés déterminée expérimentalement .....</i>	<i>32</i>
<i>Tableau 3 : Nature des phases secondaires rencontrées lors de l'altération de différents types de verre .....</i>	<i>38</i>
<i>Tableau 4 : Principaux produits de corrosion du fer (d'après Saheb, 09) .....</i>	<i>70</i>
<i>Tableau 5 : Composition du verre de synthèse.....</i>	<i>96</i>
<i>Tableau 6 : Surface spécifique déterminée par BET krypton pour les différentes plages granulométriques.....</i>	<i>113</i>
<i>Tableau 7: Composition chimique du verre sain déterminée par MEB-EDS (en %massique d'oxyde) .....</i>	<i>138</i>
<i>Tableau 8 : Analyses EDS pour l'échantillon GL06-02: composition globale et composition des 2 phases (matrice et sphérules). La composition globale est la moyenne de 4 analyses mesurées par MEB-EDS. La composition de la matrice et des sphérules correspond à la moyenne de 3 analyses par MET-EDS pour le même échantillon. Les écart-type de ces mesures sont précisés .....</i>	<i>142</i>
<i>Tableau 9 : Tableau comparatif des valeurs de la composition globale mesurée et calculée .....</i>	<i>143</i>
<i>Tableau 10 : Rapport Si/Fe mesuré par MET- EDS selon la localisation dans la zone intermédiaire et pour différentes lames minces .....</i>	<i>148</i>
<i>Tableau 11 : Tableau du rapport des teneurs massiques du silicium sur l'aluminium dans le verre sain et dans le verre altéré pour différents échantillons présentant un faciès de type 1.....</i>	<i>158</i>
<i>Tableau 12 : Tableau du rapport des teneurs massiques du silicium sur l'aluminium dans le verre sain et dans la couche VA2 pour différents échantillons présentant un faciès de type 2 .....</i>	<i>161</i>
<i>Tableau 13 : Epaisseurs d'altération mesurées sur les bords et au cœur des fissures modèles pour les différentes expériences intégrales.....</i>	<i>242</i>
<i>Tableau 14 : Tableau récapitulatif des valeurs utilisées pour les différents paramètres du calcul des épaisseurs d'altération extrapolées sur le long terme .....</i>	<i>249</i>
<i>Tableau 15 : Valeurs des épaisseurs calculées pour les différentes vitesses d'altération .....</i>	<i>250</i>

# Introduction



## **Introduction**

L'altération du verre est un phénomène qui, de longue date, intéresse les communautés scientifiques et industrielles. Déjà, les alchimistes avaient observé les produits de cette altération en faisant bouillir de l'eau dans des récipients en verre (Figuier, 1873). Mais dans leur quête de l'or et de la transmutation, ils avaient attribué le dépôt blanchâtre résultant de la dissolution du verre à une transformation de l'eau en terre. Lavoisier coupa court à cette croyance en révélant la perte de masse du récipient en verre, prouvant ainsi l'origine du phénomène. Si aujourd'hui les chimères alchimistes ont été abandonnées, l'intérêt pour l'étude de l'altération du verre demeure et s'est même intensifié avec le temps.

Des domaines très variés sont concernés. En géochimie, l'intérêt de la communauté scientifique résulte du fait que la chimie des océans semble contrôlée par la dissolution des minéraux silicatés de la croûte océanique constituée notamment de verre basaltique (Rex, 67 ; Dessert, 03).

En géoscience, l'étude de l'altération des parties vitreuses de certaines météorites peut renseigner sur les conditions environnementales conduisant à cet endommagement (Burger, 04). Par exemple, ce type de travaux a été mené afin de déduire les conditions qui régnaient sur la terre au moment où ces météorites sont tombées (Thomassin, 95).

Dans le domaine du patrimoine, ce sujet suscite l'intérêt des conservateurs afin d'aider à la préservation des objets en verre tel que les vitraux qui sont soumis aux aléas climatiques (Sterpenich, 98).

Le verre est aussi utilisé dans de nombreuses applications industrielles, comme les fibres optiques, pour lesquelles une certaine durabilité chimique est requise (Niu, 09). L'industrie verrière est donc aussi concernée par cette thématique.

Par ailleurs, la compréhension des mécanismes et des cinétiques d'altération du verre intéresse tout particulièrement l'industrie nucléaire depuis qu'une matrice vitreuse borosilicatée est utilisée, notamment en France, pour stabiliser et confiner les déchets radioactifs de haute activité et à vie longue obtenus après le retraitement des combustibles usés. L'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs), travaille, dans le cadre de la loi de 91 réactualisée en juin 2006, à la mise en œuvre d'ici à 2025, d'un stockage de ces déchets vitrifiés en couche géologique profonde. Il s'agit d'un



conditionnement basé sur un concept multi-barrières, dimensionné pour protéger l'homme de la nocivité de ces déchets, le temps de la décroissance de leur radioactivité.

Le verre est au cœur de ce système et constitue une première barrière contre la migration des radionucléides. D'autres barrières sont également interposées afin de ralentir la progression de ces éléments vers le milieu naturel. Ainsi différentes enveloppes métalliques (conteneur primaire, surconteneur...) sont mises en place autour du verre et représentent une protection supplémentaire. Ces enveloppes seraient élaborées en divers aciers (inoxydable, non ou faiblement allié). Enfin, la formation géologique, principalement composée d'argile, constituerait le dernier rempart avant la biosphère.

Etant donné la diversité des radionucléides présents dans les verres nucléaires de haute activité (certains ayant une durée de vie très longue), ce stockage doit garantir leur confinement sur des périodes de l'ordre du million d'années. Dans le concept en cours de développement, chaque barrière remplit une fonction vis-à-vis de la sûreté globale du stockage. Pour pouvoir dimensionner ces barrières correctement, il est indispensable de comprendre les mécanismes et les cinétiques de transformation des différents matériaux qui les constituent. En tant que première barrière, le verre a été particulièrement étudié.

Différentes approches sont actuellement employées pour prédire le comportement de ce matériau sur le long terme. La première démarche adoptée se situe au niveau du laboratoire : il s'agit d'une approche expérimentale. Celle-ci est destinée à comprendre les mécanismes d'altération sur le court terme et à déterminer les paramètres cinétiques des premiers instants. L'approche expérimentale présente l'avantage de pouvoir maîtriser les différents paramètres intervenant dans les expériences et donc de distinguer l'influence de chacun d'eux sur les mécanismes de l'altération. Sur cette approche inductive, les scientifiques construisent des modèles phénoménologiques dans le but d'extrapoler ces résultats sur des périodes longues. La fiabilité de ces modèles repose en partie sur les choix des phénomènes pris en compte et sur les valeurs des paramètres utilisées pour définir les mécanismes en jeu. La modélisation de ce comportement sur des périodes aussi longues, à partir de données à court terme, reste donc par essence incertaine, puisqu'invérifiable. C'est pourquoi une approche complémentaire est envisagée pour valider les modèles. Celle-ci consiste en l'étude d'analogues naturels ou archéologiques aux verres nucléaires, altérés en milieux naturels sur des temps inaccessibles à l'expérimentateur. Précisons que cette approche est rendue indispensable car il n'est pas possible dans le cas présent de recourir à des méthodes de vieillissement accéléré, car les processus d'altération sont le siège de forts couplages de phénomènes non linéaires.

Un analogue est donc un objet ancien qui peut apporter des éléments de réponse sur le comportement à long terme et un point de comparaison pour les résultats de la modélisation. Le principe de l'analogie pour les verres repose sur le fait que les verres silicatés partagent les mêmes principaux mécanismes d'altération. Dans le cas des verres nucléaires, les verres basaltiques sont étudiés depuis longtemps et sont considérés comme de bons analogues.

Pour autant, ces matériaux ne sont pas des homologues des verres nucléaires, car leur composition chimique diffère sensiblement de celle des verres de confinement de déchets. Il n'existe pas dans la nature de verres de composition voisine de celle des verres nucléaires, le bore n'étant pas un élément très abondant dans la croûte terrestre. L'étude d'analogues implique donc de prendre des précautions pour pouvoir transposer les résultats obtenus aux verres nucléaires. De plus, les conditions environnementales, qui peuvent avoir une grande influence sur l'altération, sont souvent peu connues sur toute la durée de cette altération. Chacune des approches présente donc des faiblesses et seul l'ensemble de ces approches peut apporter un diagnostic fiable du comportement du verre à long terme.

Beaucoup d'efforts ont donc été déployés pour comprendre l'altération du verre seul, déjà fort complexe, en milieu aqueux. Mais dans le concept de stockage développé par l'ANDRA, le verre serait directement en contact avec d'autres matériaux comme l'acier des enveloppes métalliques et leurs produits de corrosion, ceux-ci étant eux-mêmes en contact avec l'argile de la roche d'accueil. On peut donc s'attendre à ce que le verre interagisse avec les matériaux du champ proche et notamment avec les phases riches en fer.

Pour répondre à cette problématique, l'ANDRA a mis en place un groupement de laboratoires sur la thématique *verre/fer/argile*. L'objectif est de fédérer les recherches en rassemblant les communautés spécialisées sur chacun des trois types de matériaux pour permettre à terme de prévoir l'évolution physico-chimique des alvéoles de stockage, et notamment les termes sources (i.e. les flux des radionucléides relâchés par les colis de verre en fonction des scénarios envisagés) en vue des analyses de sûreté.

Cette thèse s'inscrit dans une optique de compréhension des interactions verre-fer sur le long terme. Elle comporte deux axes complémentaires. Le premier consiste en l'étude d'analogues archéologiques qui donnent accès à des données sur le long terme. Il s'agit ici de laitiers issus de la sidérurgie, altérés pendant 400 ans dans un milieu stable, anoxique et riche en fer provenant du site de Glinet, localisé en Normandie. Le second axe apporte, quant à lui, les

informations nécessaires à la compréhension des premiers stades de l'altération, grâce à l'étude d'un matériau de synthèse de composition similaire à l'analogue archéologique. L'objectif est de comprendre les mécanismes d'altération du verre en présence de fer et d'évaluer l'impact de cet élément sur les cinétiques d'altération du verre sur le long terme.

Cette thèse a pu être menée grâce à la collaboration de deux équipes du CEA qui ont chacune amené leurs compétences propres. Le Laboratoire d'Archéométrie et de Préviation de l'altération (LAPA), à Saclay, a déjà montré dans le passé l'intérêt de l'étude d'objets archéologiques, principalement métalliques, dans la compréhension des mécanismes d'altération sur le long terme. Ces études reposent à la fois sur des techniques de caractérisation à l'échelle micrométrique et sur des expériences de remise en corrosion en présence de traceurs. Le Laboratoire d'étude du Comportement à Long Terme des matrices de conditionnement (LCLT), à Marcoule, a quant à lui, apporté son savoir en matière d'altération des matériaux vitreux en laboratoire. Ce laboratoire est spécialisé dans la lixiviation des verres nucléaires mais s'est déjà intéressé à plusieurs reprises à l'étude d'analogues naturels ou archéologiques. La modélisation est un axe qui tend à être de plus en plus développé au sein de ce laboratoire.

Ce travail est divisé en cinq chapitres. Le premier précise le contexte de l'étude et présente l'état des connaissances actuelles de l'altération des verres silicatés. Les principaux mécanismes d'altération sont décrits puis les caractéristiques spécifiques de l'altération du verre nucléaire et des analogues de ce verre étudiés jusqu'à présent sont exposées. Enfin les recherches portant sur les interactions verre-fer sont résumées et permettent de mettre en évidence les lacunes dans l'état des connaissances actuelles qui ont conduit à cette thèse.

Le deuxième chapitre est consacré à la méthodologie. On s'applique ici à décrire la démarche adoptée pour mener à bien les objectifs de cette thèse. Puis les corpus d'objets archéologiques et synthétiques sont présentés. Enfin on détaille l'ensemble des techniques et protocoles expérimentaux employés au cours de cette thèse.

Le troisième chapitre correspond aux résultats obtenus lors de la caractérisation des systèmes archéologiques. On s'intéresse tout d'abord aux réseaux de fissures présents dans les objets archéologiques puis aux faciès d'altération du verre dans ces fissures. Différentes techniques de caractérisation ont été employées pour obtenir des informations sur la morphologie, la composition et la structure des différentes zones de ce faciès de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique.

Un quatrième chapitre concerne l'étude de l'altération sur le court terme du verre synthétique, élaboré sur le modèle des verres archéologiques. Dans un premier temps, on décrit les expériences d'altération, basées sur des tests classiques de lixiviation des verres nucléaires, qui ont été effectuées sur ce verre afin de déterminer ses paramètres cinétiques. Puis on présente les résultats des expériences intégrales mises en place dans cette thèse. Dans ces expériences, le verre synthétique a été utilisé pour simuler des fissures en présence et en absence de fer afin de voir l'influence de ce paramètre sur l'altération à court terme.

L'ensemble de ces données est interprété dans le cinquième chapitre de cette thèse. Le premier axe de cette discussion a pour but de proposer un scénario d'altération à l'origine du faciès observé sur les objets archéologiques. Puis on s'intéresse aux cinétiques d'altération du verre. Les expériences sur le court terme permettent d'estimer l'impact du fer sur les cinétiques à court terme et des extrapolations simples sont effectuées à partir de ces données et comparées aux données de caractérisation des laitiers archéologiques pour tenter d'estimer cette influence sur le long terme. Enfin, un dernier volet est consacré à la notion d'analogie et aux apports que cette étude peut amener pour la compréhension de l'altération des verres nucléaires en présence de fer.



# **Chapitre I**

## **Synthèse bibliographique**



## Chapitre I : Synthèse bibliographique

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter le contexte général de cette étude, à savoir la gestion des déchets issus de l'industrie nucléaire, ainsi que de définir sa problématique. Ce sera aussi l'occasion d'apprécier comment ce sujet se situe par rapport aux travaux déjà menés dans ce domaine.

Cette synthèse bibliographique est organisée autour de trois axes. Le premier concerne le conditionnement et le devenir envisagé en France pour les déchets nucléaires, tout particulièrement pour les déchets de haute activité et à vie longue. L'ANDRA propose un concept fondé sur le confinement des radionucléides par plusieurs barrières constituées de différents matériaux dont les deux principaux, le verre et le fer, vont s'altérer sous l'action de l'eau et sont depuis longtemps étudiés séparément.

Cette thèse s'intéressant plus précisément à la dégradation de la matrice vitreuse, les résultats des études menées pour comprendre les mécanismes et les cinétiques d'altération du verre, sur le court terme (études en laboratoire) et sur le long terme (grâce aux analogues naturels et archéologiques) font l'objet du deuxième axe de cet état de l'art.

Enfin l'influence de la proximité de fer sur l'altération du verre constituera le troisième volet de ce chapitre. Dans un premier temps, la corrosion des enveloppes métalliques sera brièvement décrite afin d'expliquer sous quelle forme le fer se trouve dans le système. Puis une seconde partie concernera les études effectuées en laboratoire qui se sont intéressées à l'altération des systèmes verre/fer et à leurs interactions réciproques. Ceci nous amènera à considérer les insuffisances de ces travaux notamment sur l'influence à long terme et ainsi à définir les objectifs précis de cette thèse.

### A. Le contexte de l'étude

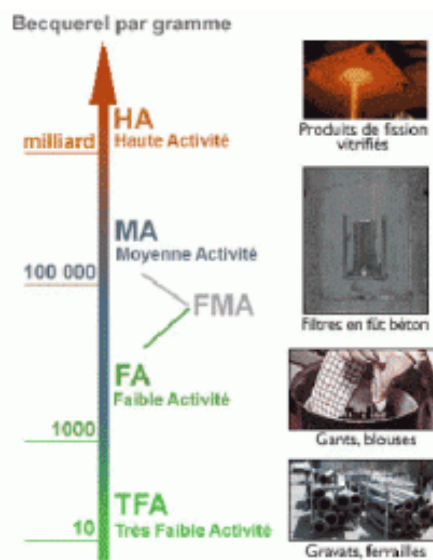
#### 1. Les déchets radioactifs

En France, les déchets radioactifs, générés en grande partie (pour plus de 60%) par l'industrie électronucléaire, représentent environ 2 kg par habitant et par an. Ces quantités sont nettement moins importantes que celles correspondantes aux déchets industriels et ménagers (respectivement 2500 et 360 kg par habitant et par an) mais leur gestion est d'autant plus complexe qu'elle doit être envisagée sur le long terme. En effet, il est indispensable d'attendre que le taux de radioactivité décroisse jusqu'à ce qu'il n'existe plus de risque pour



l'environnement, ce qui peut nécessiter des dizaines voire des centaines de milliers d'années pour certains types de déchets. Aujourd'hui, la gestion de ces déchets radioactifs représente donc un défi majeur pour l'industrie nucléaire.

Un déchet radioactif est défini comme une substance dont aucun usage ultérieur n'est prévu, et dont le niveau de radioactivité ne permet pas la décharge sans contrôle dans l'environnement. Cette définition regroupe plusieurs types de déchets qui contribuent de manière différente à la radioactivité globale. Ces catégories sont déterminées selon leur durée de vie (courte si leur radioactivité diminue de plus de la moitié en moins de trente ans ou longue en cas contraire) et leur niveau de radioactivité (très faible, faible, moyenne ou haute activité) (cf. Figure 1).



**Figure 1: La classification des déchets radioactifs selon leur niveau de radioactivité (d'après le site <http://gestiondechets.zeblog.com/>)**

Les déchets de moyenne activité proviennent pour une part, des structures entourant le combustible usé telles que les gaines et d'autre part, du fonctionnement des installations (comme les boues issues du traitement des effluents). Quant aux déchets de faible activité, ce sont majoritairement des déchets de graphite ou contenant du radium. Ces deux types de déchets sont conditionnés selon des procédés similaires : selon les cas, ils peuvent être compactés sous forme de galettes (afin de réduire leur volume) et placés dans des colis en béton ou métal ou bien directement incorporés sous forme liquide à du béton ou du bitume.

Les déchets les plus dangereux et contraignants sont ceux de haute activité et à vie longue (HAVL) dont le conditionnement fait actuellement l'objet de très nombreuses recherches. Ces

déchets représentent moins d'1% du volume des déchets radioactifs générés en France mais sont à l'origine de plus de 90% de la radioactivité totale. Ils correspondent essentiellement aux éléments radioactifs non valorisables issus du retraitement des combustibles usés comme les produits de fission (césium, strontium, iode, technétium...), les actinides mineurs (curium, américium, neptunium...) et des produits d'activation (cobalt, chlore, carbone).

Pour la gestion de ce type de déchets, deux possibilités ont été envisagées dans le passé : les disperser ou les concentrer. Comme la migration des radionucléides est peu connue et difficilement maîtrisable, le choix s'est rapidement porté sur la deuxième option, c'est-à-dire de confiner et d'isoler ces éléments. C'est pourquoi ces déchets HAVL sont conditionnés dans une matrice vitreuse borosilicatée. Le choix de ce matériau sera discuté dans le paragraphe I.A.4. Il existe différents verres nucléaires comme les verres de type AVM (Atelier de Vitrifaction de Marcoule), résultats des premiers essais de vitrification. Mais, actuellement, l'essentiel des déchets HAVL sont confinés dans un verre appelé R7T7, du nom des ateliers R7 et T7 de l'usine Areva de La Hague qui le produit. Dans cette thèse, on s'intéressera uniquement à ce type de verre ainsi qu'à la matrice vitreuse inactive correspondante, nommée SON68. La composition de ces deux verres est reportée dans le Tableau 1.

	R7T7			SON 68
	Composition nominale	Intervalle spécifié		Composition nominale
%massique		min	max	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	45,1	42,4	51,7	45,1
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13,9	12,4	16,5	13,9
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,9	3,6	6,6	4,9
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	9,8	8,1	11,0	10,1
<b>CaO</b>	4,0	3,5	4,8	4,0
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,9		<4,5	3,0
<b>NiO</b>	0,4		<0,5	0,4
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,5		<0,6	0,5
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,3		<1,0	0,3
<b>Li<sub>2</sub>O</b>	2,0	1,6	2,4	2,0
<b>ZnO</b>	2,5	2,2	2,8	2,5
<b>ZrO<sub>2</sub> (hors PF)</b>				1,0
<b>Ox (PF+Zr+actinides) +Suspension de fines</b>	12,8	4,2	18,5	10,3
<b>Oxydes d'actinides</b>	0,9			0,4
<b>Platinoïdes</b>				1,6
<b>SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	> 60%			

**Tableau 1 : Composition du verre R7T7 et de son équivalent inactif SON 68 (d'après Godon, 04) - PF = produits de fission**

Une fois coulés, ces verres dégagent une chaleur trop importante pour envisager un stockage immédiat. Durant cette période de refroidissement (de l'ordre de 60 ans) et dans l'attente d'une décision sur leur devenir, ils sont pour le moment entreposés sur leur site de production.

## **2. Le stockage en couche géologique profonde**

Suite à la loi n°91-1381 du 30 décembre 1991 dite loi Bataille et pendant 15 années, trois axes de recherche concernant la gestion des déchets nucléaires ont été développés afin d'acquérir les connaissances nécessaires à la prise d'une décision quant à leur devenir. Ces trois voies de recherche concernent :

- *la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue*

L'objectif est de séparer les radionucléides transmutables à vie longue des autres et de réduire leur impact soit en diminuant leur activité soit en ramenant leur durée de vie à des échelles de temps plus acceptables. Cela s'applique tout particulièrement aux actinides.

- *l'étude des procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface*

Il s'agit d'une solution temporaire tout au plus pour quelques centaines d'années dans l'attente d'une décision définitive ou d'une évolution technologique qui permettrait un meilleur retraitement des déchets.

- *Le stockage dans les couches géologiques profondes*

L'ANDRA a été désigné afin d'évaluer la faisabilité d'un stockage en toute sécurité des déchets HAVL dans les formations géologiques profondes.

Au terme de ces études, le CEA, en charge des deux premiers axes, a réalisé de grands progrès dans la séparation des actinides et a montré l'intérêt de poursuivre les recherches sur leur transmutation. Il confirme aussi que l'entreposage en surface ne peut être qu'une étape provisoire. A ce stade des recherches, la seule voie possible à long terme pour les déchets HAVL est celle d'un stockage géologique dont l'ANDRA a démontré la faisabilité (ANDRA, 05a). Cette option a donc été désignée comme concept de référence pour la gestion de ces déchets.

Le calendrier décisionnel pour la mise en place de ce projet fait l'objet de la loi du 28 juin 2006 ; celle-ci prévoit entre autre de soumettre ce projet au Parlement en 2015. D'ici là, le

choix de ce concept doit encore être validé d'un point de vue technique afin de garantir une sécurité maximale et des questions politiques sur la localisation du site de stockage doivent être débattues. Sous réserve de l'autorisation de création, l'exploitation de ce site de stockage débuterait en 2025.

La stratégie du stockage géologique est d'isoler les déchets nucléaires dans des lieux inaccessibles à l'homme le temps nécessaire à la décroissance de leur radiotoxicité. Il s'agit d'une solution définitive destinée à garantir la sécurité des populations contre les émissions radioactives. Ce concept répond ainsi aux critères de la règle fondamentale de sûreté (RFS.III.2.f) concernant la protection des personnes et de l'environnement et concernant la limitation de l'impact radiologique.

Cette solution évite aussi aux générations futures de devoir assurer une maintenance et une surveillance active de ces sites tout en leur laissant la possibilité de récupérer les colis et de changer de stratégie, notamment en cas d'avancées scientifiques qui permettraient d'envisager une meilleure solution. Ce principe de réversibilité est un point fort de ce mode de gestion des déchets.

Deux milieux géologiques, l'argile et le granite, remplissent les exigences de la RFS et peuvent être envisagés pour le stockage des déchets HAVL. Jusqu'à présent, seul le milieu argileux a pu être testé expérimentalement sur un site réel grâce au laboratoire souterrain de Bure (Meuse) qui permet de réaliser une étude approfondie de la faisabilité technique de ce concept (cf. Figure 2). Ce laboratoire se situe à 490 m de profondeur dans la couche géologique du Callovo-Oxfordien, constituée d'argilite.

Les raisons du choix de cette couche géologique sont multiples. Il s'agit à la fois d'un milieu dépourvu de ressources exploitables pour l'homme (qui ne devrait donc pas susciter d'intérêt pour les populations futures) et qui présente des propriétés physiques intéressantes :

- C'est une formation géologique stable (sans faille active ou volcanisme), profonde (à l'abri de l'érosion et des tremblements de terre) et homogène sur plusieurs centaines de km<sup>2</sup> ;
- Ce milieu est très peu perméable et s'oppose donc à la circulation de l'eau, principale cause de la dégradation des colis et de la dissémination des radioéléments ;

- Ces propriétés chimiques comme sa capacité de sorption des éléments radioactifs permettent un bon confinement. Cette roche d'accueil est aussi dotée d'un pouvoir tampon qui stabilise les conditions chimiques du milieu.

La couche du Callovo-Oxfordien présente ainsi toutes les caractéristiques nécessaires pour retarder la migration des radionucléides.

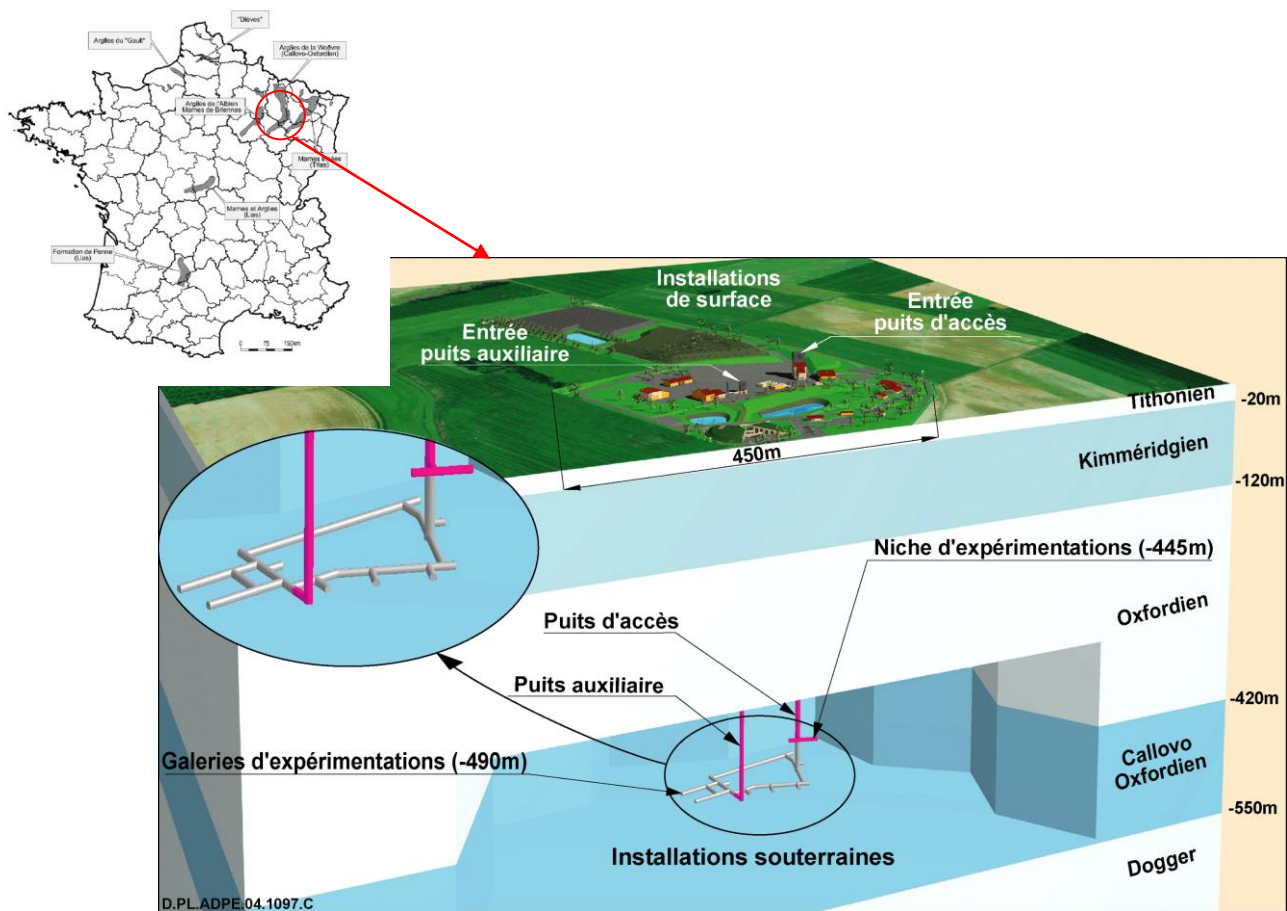


Figure 2 : Le principe du stockage géologique : l'exemple du laboratoire souterrain de Bure (Figure ANDRA)

### 3. Le concept multi-barrières de l'ANDRA

La roche d'accueil n'est pas seule à retarder la migration des radionucléides. En effet, afin d'assurer la protection la plus efficace possible, l'ANDRA a opté pour un concept multi-barrières : plusieurs barrières sont interposées entre les déchets et l'homme qui sont autant d'obstacles à la dispersion de la radioactivité dans la biosphère. Cela permet ainsi de renforcer

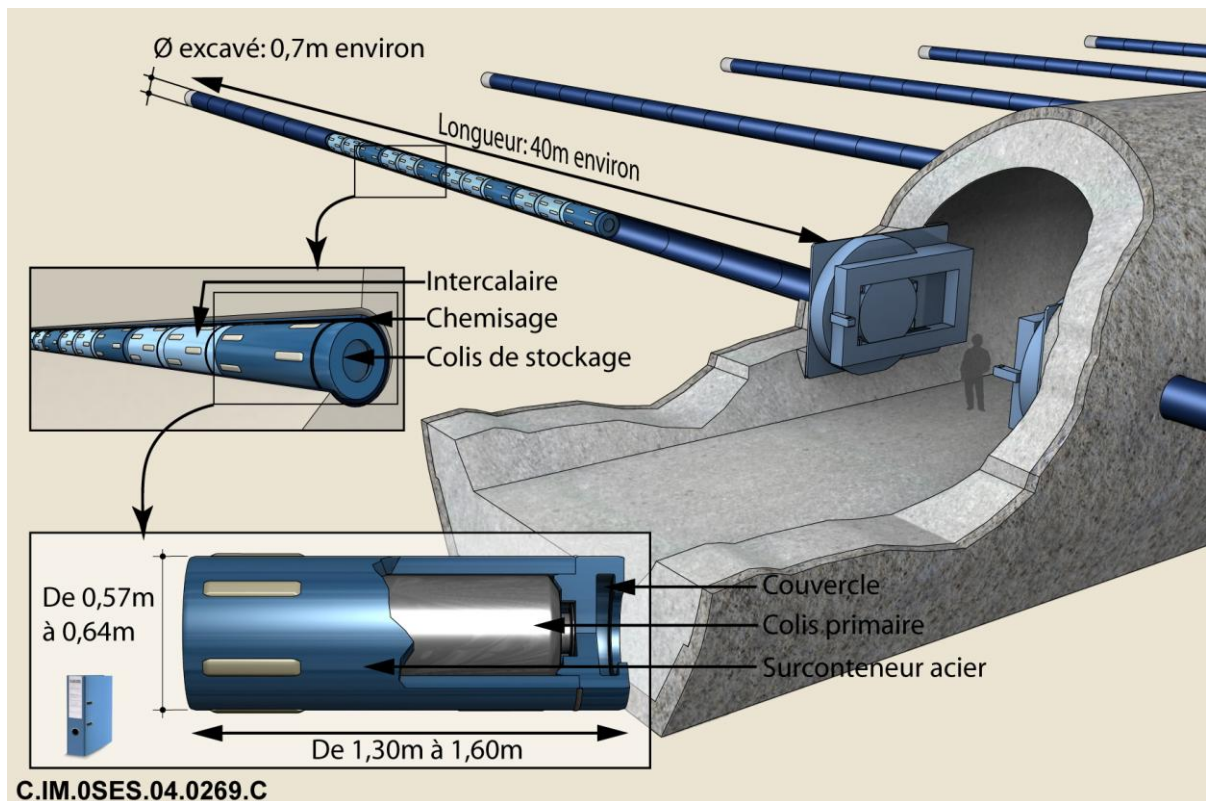
le confinement des déchets et de minimiser les conséquences de la dégradation de l'une de ces composantes.

L'application de ce concept doit être adaptée à chaque type de déchet. La version proposée dans le Dossier 2005 (ANDRA, 05c) pour le stockage des déchets HAVL va être décrite ci-dessous.

Dans ce projet, le premier module du stockage correspond au colis primaire, constitué du verre nucléaire de type R7T7 et du conteneur dans lequel il a été coulé. Chacun de ces conteneurs (de 40 cm de diamètre et d'1,3 m de hauteur) peut contenir 150 litres de verre et pèse 400 kg. Cette enveloppe constituée d'acier inoxydable de type NS24 et épaisse de 5 mm n'est pourtant pas considérée comme une barrière à part entière, associée à une performance. En effet, le processus de corrosion des aciers inoxydables par piqûre (qui entraîne une destruction des parois très localement) empêche une prévision fiable de son altération et donc du temps pendant lequel ces conteneurs vont protéger le verre de l'arrivée de l'eau.

Ce colis primaire est disposé dans un surconteneur étanche en acier non allié de 55 mm d'épaisseur, qui constitue cette fois-ci une véritable barrière de protection pour le verre ; l'ensemble de ces deux éléments est appelé colis de stockage. Ce dernier est alors introduit dans des alvéoles, tunnels de 70 cm de diamètre et de 40 m de long, creusées horizontalement dans l'argilite. Un chemisage en acier non allié assure le maintien des galeries pour permettre la mise en place et le retrait éventuel des colis. Cette architecture contribue ainsi à la réversibilité du stockage.

Les dimensions de cette structure sont imposées par le dégagement thermique des colis. En effet, au centre du verre nucléaire, une température maximale de 400°C est atteinte en raison de la radioactivité (radioactivité d'un conteneur :  $\alpha \rightarrow 5800 \text{ Ci}$ ,  $\beta\gamma \rightarrow 400\,000 \text{ Ci}$ ). Afin de ne pas dépasser une température de 90°C au contact de l'argilite, des intercalaires pourront être disposés entre les colis de stockage pour permettre de dissiper une partie de cette chaleur. Une fois remplies, les alvéoles seront scellées par un bouchon d'argile gonflante maintenu par un massif en béton. La Figure 3 représente le schéma de l'ensemble d'une alvéole de stockage.



**Figure 3 : Schéma d'une alvéole de stockage des déchets de haute activité (d'après ANDRA, 05c)**

Le confinement des radioéléments est donc garanti grâce à la succession de trois barrières constituées de matériaux distincts :

- une matrice de confinement des déchets en verre qui stabilise et retient les déchets,
- une barrière ouvragée (conteneur, surconteneur) à base de fer qui protège la matrice et retarde le relâchement des radionucléides,
- une barrière géologique en argilite qui ralentit la migration des radionucléides et permet leur dilution.

Trois matériaux seront donc principalement en contact au cours de l'altération : le verre, le fer et l'argile.

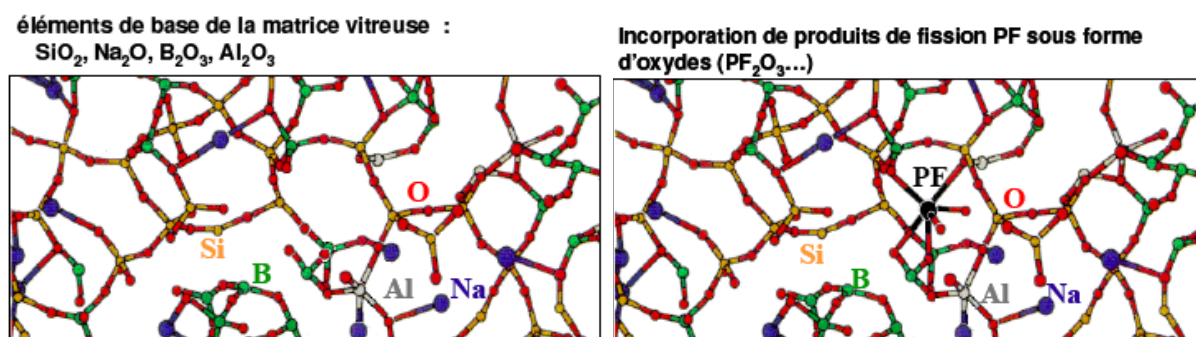
#### **4. Le choix des matériaux**

Les propriétés de la barrière géologique en argile ayant été discutées dans le paragraphe I.A.2, nous nous focaliserons ici sur les deux matériaux qui font plus spécifiquement l'objet de cette thèse : le verre et le fer.

### a) Le verre

Le choix du verre comme matrice de confinement des radionucléides a été motivé par plusieurs raisons qui concernent aussi bien les propriétés intrinsèques à ce matériau que des questions pratiques comme sa facilité de mise en œuvre. Ces raisons sont explicitées dans le dossier de référence de Godon (04).

La principale raison de ce choix se rapporte à la structure amorphe du verre. La flexibilité du réseau vitreux permet d'incorporer, de façon homogène, la large variété d'éléments provenant de la solution de produits de fission (cf. Figure 4). Ainsi le verre intègre une forte quantité de ces déchets (jusqu'à 18,5% en masse) grâce à sa structure désordonnée à l'échelle microscopique, à l'instar d'un liquide, tout en ayant, à l'échelle macroscopique, les caractéristiques d'un solide. L'état solide du verre est un deuxième argument en faveur de ce matériau. La solidification permet à la fois de mieux confiner les déchets, de répondre aux exigences de sûreté, de faciliter la manipulation des déchets et de réduire les volumes (en passant de l'état liquide à solide, 500 à 700 L de solution de produits de fission correspondent à 100 L environ de verre). La vitrification est aussi un des rares procédés connus actuellement qui peut être mis en place de manière industrielle.



**Figure 4 : Principe du confinement de produits de fission dans le verre nucléaire (d'après Godon et al., 04)**

Les propriétés de résistance face aux irradiations (pas de recristallisation ni de perte des propriétés mécaniques et même réparation des liaisons rompues sous l'effet des radiations ionisantes) et face à la corrosion par l'eau ont aussi contribué de façon importante à la sélection de ce matériau.

Le choix d'une matrice borosilicatée résulte d'un compromis entre la volonté de procurer à ce verre de bonnes propriétés chimiques et de parvenir à une mise en œuvre viable,



économiquement et techniquement, à grande échelle. Les oxydes de silicium, très résistants, apportent une bonne durabilité chimique tandis que les oxydes de bore permettent d'abaisser la température de fusion et facilitent ainsi l'élaboration. En outre, une fois en solution, le bore joue le rôle d'un tampon vis-à-vis du pH.

#### **b) Le fer**

Les matériaux métalliques ferreux interviennent à différents niveaux du concept de stockage décrit par l'ANDRA. Ils sont présents sous forme d'acier inoxydable pour le conteneur du verre nucléaire et d'acier non ou faiblement allié pour le surconteneur et le chemisage de l'alvéole de stockage.

L'acier inoxydable est un matériau passivable c'est-à-dire qu'une fine couche dite couche passive se forme à la surface du métal et le protège de la corrosion aqueuse. Ainsi, avec ce type de corrosion, l'altération est très lente (entre 0,01 et 0,1  $\mu\text{m}/\text{an}$  selon l'environnement). Cependant, comme cela a été précisé dans le paragraphe précédent, un autre type de corrosion, locale cette fois-ci, appelé corrosion par piqûre, peut aussi se produire ayant pour conséquence de rompre l'étanchéité du conteneur beaucoup plus rapidement et ainsi de permettre à l'eau d'accéder directement au verre.

Pour cette raison, des enveloppes supplémentaires, en acier non ou faiblement allié, sont ajoutées. Pour ces alliages, un mécanisme de corrosion généralisée sur l'ensemble de la surface des parois prédomine et les vitesses d'altération sont faibles (entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$  par an) dans les conditions environnementales dominantes du stockage géologique (milieu réducteur). Pour ce type de corrosion, des modèles de l'altération peuvent être développés pour évaluer la durée de vie de ces enveloppes. Un autre intérêt provient aussi du fait que ce matériau est connu depuis longtemps ; des retours d'expérience sur leur dégradation sont notamment connus grâce aux analogues archéologiques (cf. paragraphe I.C.d.).

### **5. Scénario envisagé pour l'évolution du stockage géologique : les mécanismes clés**

Au cours du temps, le site de stockage en couche géologique profonde va évoluer et chaque barrière mise en place pour retenir les radioéléments va se dégrader principalement par l'action de l'eau. D'après les études menées dans le cadre de la loi Bataille et du 28 juin 2006, l'ANDRA (05b) prévoit un scénario d'évolution du stockage sur le long terme en plusieurs phases (cf. Figure 5) qui décrivent la détérioration des différentes enveloppes en tenant compte du changement des conditions environnementales :

### **Phase I : Evolution thermique et resaturation du site**

Pendant le premier millier d'années, les colis de déchets de haute activité vont dégager une importante quantité de chaleur qui va se propager au milieu environnant. La température de la roche en contact va donc augmenter jusqu'à atteindre environ 90°C. Par la suite, celle-ci devrait diminuer en même temps que la radioactivité des déchets décroît et, peu à peu, revenir à la valeur initiale du milieu géologique (~ 22°C).

Durant cette phase thermique, le milieu est sec et le verre ne devrait subir que très peu de dommages. La principale cause de dégradation vient du phénomène d'auto-irradiation mais les recherches indiquent que les conséquences devraient être négligeables (faible variation volumique sous irradiation, peu d'évolution de la microstructure). L'auto-irradiation peut même améliorer les propriétés mécaniques du verre (sa fragilité diminue et sa résistance à la fracturation augmente). En outre, en dessous de 400°C, la volatilité des radionucléides reste faible, on ne devrait donc pas assister à un relâchement de ces derniers.

Dans le même temps, la barrière géologique va peu à peu se resaturer en eau. En effet, il est prévu que le site de stockage soit situé à quelques centaines de mètres de profondeur, en dessous des nappes phréatiques. Ainsi non loin de ces sites, la roche d'accueil est saturée en eau. Celle-ci devrait a priori atteindre les installations rapidement : on s'attend à une resaturation des bouchons de scellement en une centaine d'années. La resaturation complète du site, quant à elle, devrait être beaucoup plus lente (plusieurs milliers d'années).

### **Phase II : Corrosion des enveloppes métalliques**

Les composantes métalliques à base de fer sont sensibles à la corrosion aqueuse. Dès l'arrivée de l'eau, ces enveloppes vont donc commencer à se dégrader à des vitesses qui vont dépendre des conditions environnementales. L'altération devrait se dérouler majoritairement en milieu anoxique (cf. paragraphe I.C.1.a) et dans ces conditions, la durée de vie de ces barrières protectrices est estimée à environ 4000 ans. Tout au long de cette phase, la production d'hydrogène résultant de la corrosion du métal risque de perturber l'environnement géochimique et les écoulements hydrauliques (retardant ainsi la resaturation).

### **Phase III : Altération de la matrice vitreuse**

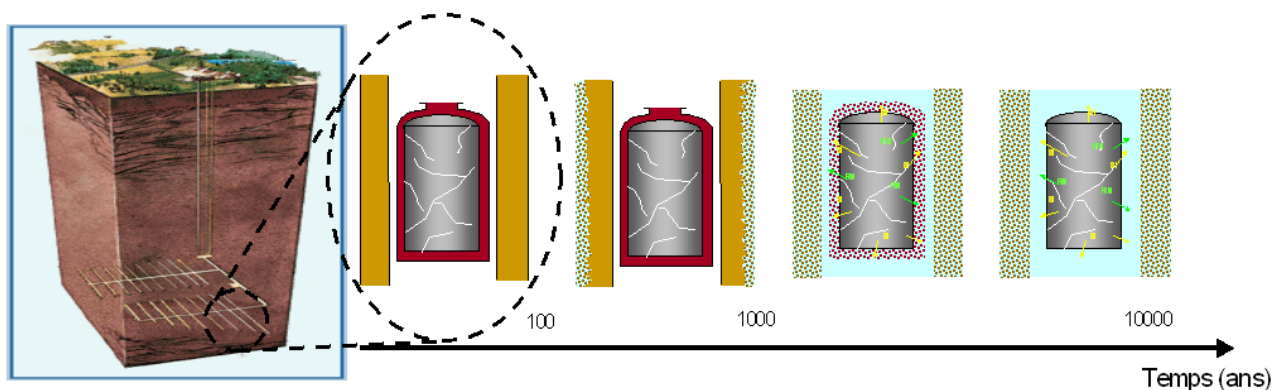
Après une première étape d'altération en phase vapeur due à la production d'hydrogène, l'essentiel de la corrosion de la matrice vitreuse se produit en milieu aqueux. Celle-ci intervient lorsque l'altération des enveloppes métalliques est suffisamment avancée pour que l'eau s'infilte jusqu'au verre. Lors de la dégradation du verre, des radionucléides sont

relâchés. Selon les prévisions, le verre pourrait avoir une durée de vie de quelques centaines de milliers d'années.

#### Phase IV : Migration des radionucléides

Les radionucléides, transportés par l'eau, vont lentement migrer à travers le milieu géologique. L'eau va percoler à travers les pores de la roche et les fissures jusqu'à atteindre un réservoir souterrain et finalement parvenir à un cours d'eau. Cependant, dans une couche géologique favorable, ayant une perméabilité très faible et une circulation de l'eau très lente, plusieurs millions d'années peuvent s'écouler avant que cela ne se produise. A la fin de l'évolution de ce stockage, l'impact radiologique ne sera certainement pas nul puisque des radioéléments vont finalement atteindre la biosphère mais le temps nécessaire pour franchir toutes ces barrières devrait permettre à la radioactivité de décroître et ainsi de limiter son incidence.

Selon les estimations de l'ANDRA, même dans les situations les plus pessimistes (perméabilité élevée, relâchement de tous les radionucléides...) ou en cas d'accident, la dose à laquelle serait exposée la population proche des sites ne dépasserait pas 0,25 mSv/an (norme fixée par la RFS) sur une période d'un million d'années.



**Figure 5 : Schéma de l'évolution d'un colis en condition de stockage géologique**  
(Figure de S. Gin)

Si la faisabilité d'un stockage géologique est démontrée, l'ANDRA se doit encore d'améliorer ses modèles de prévision de l'altération (parfois encore trop simplifiés et conservatifs) afin de mieux évaluer la durée de chacune des phases de ce scénario et ainsi d'affiner son analyse de sûreté. Cela implique d'approfondir la compréhension de l'altération de ce système complexe et notamment des interactions éventuelles entre les différents matériaux. Dans cette thèse, on s'intéresse tout particulièrement à l'influence d'un environnement riche en fer sur l'altération du verre en milieu aqueux.

## B. Altération du verre en milieu aqueux

Selon le scénario prévu par l'ANDRA, le verre doit permettre de confiner les radionucléides sur des périodes de temps de l'ordre d'une centaine de milliers d'années. Il est donc indispensable de pouvoir prédire le comportement de ce matériau sur le long terme. Dans ce but, une stratégie comportant différentes approches complémentaires a été adoptée depuis plusieurs années (cf. Figure 6).

Une **approche expérimentale** permet de comprendre les mécanismes d'altération du verre en milieu aqueux et de déterminer les paramètres cinétiques sur le court terme. Mais l'extrapolation du comportement à long terme à partir de données à court terme n'est pas aisée. Pour ce faire, il est nécessaire de développer des **modèles semi-empiriques** fondés sur les données expérimentales acquises précédemment. La cohérence des résultats peut être testée sur le court terme par des expériences en laboratoire mais une vérification directe des prévisions sur le moyen et long terme n'est pas possible. Afin d'évaluer la fiabilité de ces modèles sur des plus longues périodes, on fait donc appel à des **analogues naturels ou archéologiques**. Ces objets anciens donnent une idée de l'évolution du comportement sur le long terme et en milieu naturel de matériaux similaires du point de vue de l'altération. C'est donc un moyen indirect d'obtenir un retour d'expérience sur des durées qu'aucune expérimentation en laboratoire ne peut fournir.

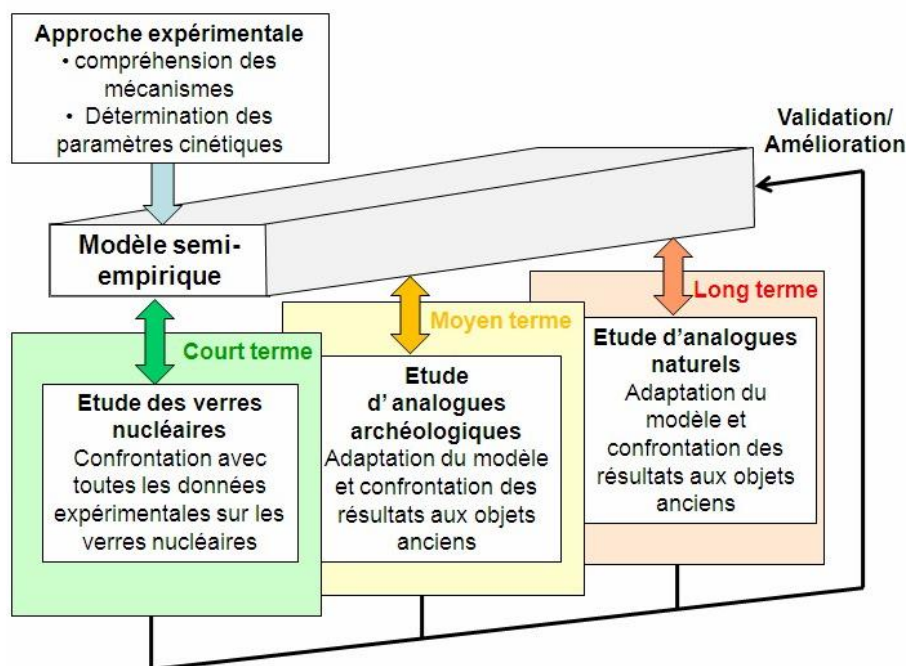


Figure 6 : Méthodologie adoptée pour prévoir le comportement du verre à long terme

## **1. Les mécanismes d'altération des verres silicatés**

La base de toute cette stratégie repose sur la compréhension des mécanismes d'altération en milieu aqueux des verres silicatés dont le verre nucléaire et les analogues naturels et archéologiques font partie.

Depuis de nombreuses années, le comportement de ces verres en milieu aqueux fait l'objet de recherches approfondies (Advocat et al., 91; Bunker, 94; De Combarieu, 07; Frugier et al., 06; Gin, 94; Grambow et Müller, 01; Vernaz et al., 92).

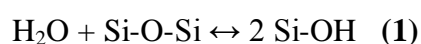
Aujourd'hui la communauté scientifique s'accorde pour décrire le processus d'altération des verres silicatés selon plusieurs mécanismes, successifs ou simultanés, qui sont communs à tous ces verres. Ceux-ci vont être détaillés dans le paragraphe suivant et correspondent à :

- l'hydratation du verre c'est-à-dire la pénétration de l'eau moléculaire dans le verre
- l'interdiffusion ou échange ionique qui donne lieu au relâchement préférentiel des cations modificateurs du réseau
- l'hydrolyse du réseau vitreux siliceux/condensation d'un gel d'altération
- la précipitation de phases secondaires

La contribution de chacun de ces mécanismes à l'altération globale dépend de la composition du verre et des conditions environnementales.

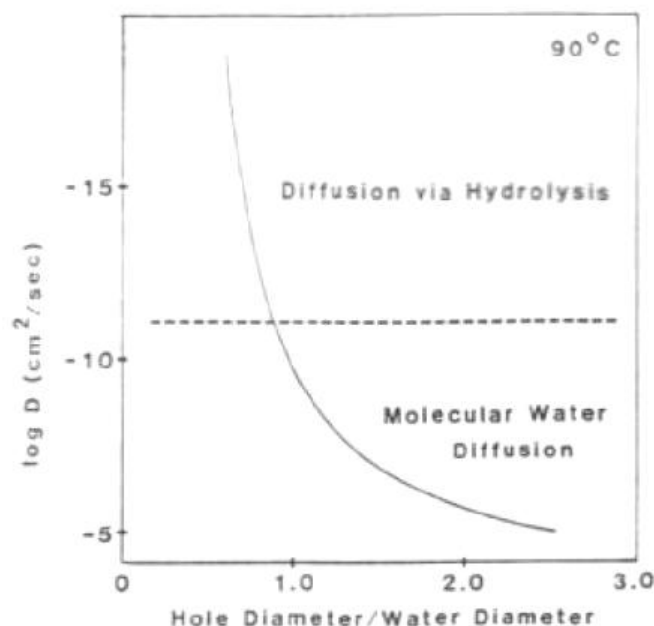
### **a) L'hydratation**

L'hydratation est le phénomène de diffusion de l'eau moléculaire à l'intérieur du réseau vitreux. La pénétration de l'eau sous forme de molécule dépend de la structure du verre. Si les tétraèdres de silice constitutifs du verre sont agencés de façon à laisser des espaces vides de taille supérieure au diamètre cinétique d'une molécule d'eau (0,28 nm) alors celle-ci peut progresser facilement à travers le réseau vitreux (cf. Figure 7). On estime qu'il faut des anneaux ayant un minimum de 6 tétraèdres SiO<sub>4</sub> interconnectés pour que l'eau puisse diffuser (Bunker, 94). En dessous de cette valeur, l'eau progresse dans le verre par un mécanisme d'hydrolyse et de condensation (Robert, 66) selon l'équation suivante:



Dans la plupart des structures silicatées, les espaces ne permettent pas la progression de l'eau moléculaire et le mécanisme d'hydrolyse/condensation est plus actif (cf. I.B.1.c). Néanmoins,

en présence de cations volumineux, le réseau peut se déformer et permettre à l'eau de s'infiltrer malgré des cavités a priori trop petites.



**Figure 7 : Coefficient de diffusion l'eau à  $90^\circ\text{C}$  à travers des structures silicatées en fonction du rapport entre le diamètre des anneaux de silice et le diamètre cinétique d'une molécule d'eau (d'après Bunker, 94)**

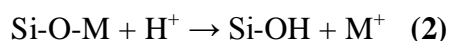
La diffusion de molécules d'eau au sein du réseau vitreux est parfois considérée comme une étape nécessaire aux deux mécanismes principaux de l'altération du verre, à savoir l'échange ionique et la dissolution de la matrice (Grambow et Müller, 01).

### **b) L'interdiffusion ou échange ionique**

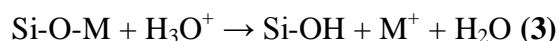
L'interdiffusion correspond à un mécanisme d'échange entre les éléments les moins liés au réseau vitreux, à savoir les cations modificateurs de réseau (M), et les espèces hydrogénées ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ ) présentes dans la solution. La réaction chimique associée consiste en une attaque électrophile de l'hydrogène sur un oxygène non-pontant (Budd, 1961). Ce mécanisme conduit à une dissolution sélective du verre puisque les ions modificateurs de réseau, tout particulièrement les alcalins, sont préférentiellement affectés alors que le réseau siliceux reste intact.

### Le mécanisme

La nature de l'espèce hydrogénée échangée est aujourd'hui encore une question débattue. Selon le cas envisagé, le mécanisme peut être décrit par l'une des équations suivantes (White et Claasen, 80) :



Ou



D'autres auteurs (Smets et Lommen, 83) proposent un mécanisme faisant intervenir à la fois l'eau sous forme de molécule  $\text{H}_2\text{O}$  et les ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  :



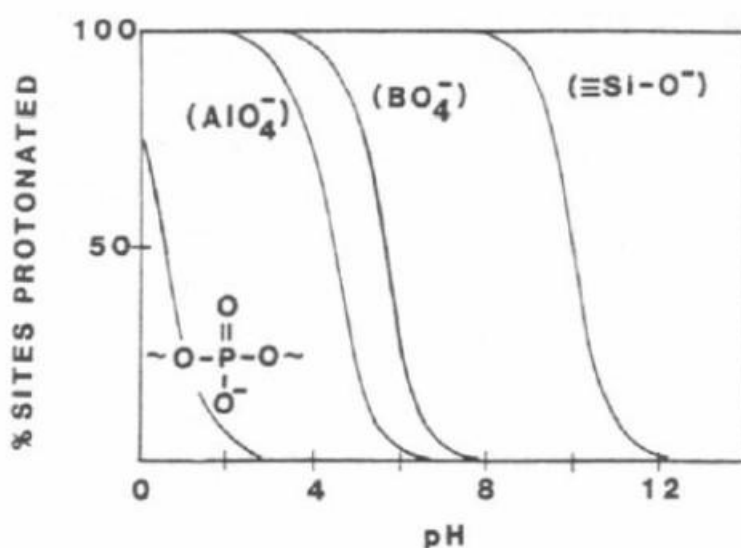
Quelle que soit la réaction en jeu, cette lixiviation s'accompagne toujours d'une augmentation du pH qui, selon le cas, est la conséquence de la consommation d'ions  $\text{H}^+$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou de la formation d' $\text{OH}^-$ .

Afin de déterminer quel est le mécanisme privilégié, des mesures du rapport H/Na ont été conduites dans les couches hydratées de différents verres silicatés alcalins. Un mécanisme d'échange des alcalins avec des protons (équation 2) se traduirait par un rapport égal à 1 tandis qu'une réaction avec l'eau moléculaire (équation 4) correspondrait à un rapport valant 2 et l'action de l'espèce hydrogénée sous forme d'ions hydronium (équation 3) impliquerait une valeur de 3. Les résultats de ces études ne donnent pas une valeur unique pour ce rapport. Certains auteurs obtiennent une valeur entière et proposent donc un mécanisme unique comme Landford et al. (79) qui, avec un rapport proche de 3, suggèrent un mécanisme de type 3. Mais dans de nombreux cas (Houser et al., 80 ; Ferrand et al., 06), la valeur du rapport ne permet pas d'opter pour une seule réaction et il est plutôt envisagé que différents types d'espèces hydrogénées interviennent simultanément dans le processus d'interdiffusion. La nature de l'espèce pourrait dépendre de la localisation dans la couche de verre lixiviée. Ainsi Dran et al. (89) observent une évolution du rapport H/Na en se dirigeant de la surface du verre ( $\text{H/Na} \sim 2$ ) vers l'intérieur de la couche ( $\text{H/Na} \sim 1$ ).

### Les paramètres contrôlant la vitesse de diffusion

Ce mécanisme d'interdiffusion est favorisé en milieu acide où la présence plus importante de protons influe à la fois sur la constante d'équilibre de la réaction et sur la réactivité des sites de protonation (Bunker, 94). La réactivité de ces sites dépend également de leur nature ; ainsi

la composition du verre a aussi un effet sur la vitesse de diffusion. C'est ce que l'on peut voir sur la Figure 8. Pour un pH de 8, les groupes silanols sont entièrement protonés tandis que les unités  $[\text{AlO}_4^-]$  et  $[\text{BO}_4^-]$  ne sont quasiment pas affectées par l'échange ionique. Un verre contenant des formateurs de réseau tels que l'aluminium ou le bore sera donc plus résistant face à l'interdiffusion qu'un verre silicaté alcalin simple. Ceci peut en partie s'expliquer par les rôles différents joués par les éléments non formateurs : une partie des cations est réellement modificateur de réseau mais une autre est présente en tant que compensateur de charge, nécessaire pour équilibrer les charges négatives de ces formateurs trivalents. Or il est difficile d'échanger les cations compensateurs de charge sans hydrolyser les liaisons covalentes avec les formateurs (Bunker, 87/94).



**Figure 8 : Echange ionique sur différentes unités structurales en fonction du pH de la solution (Bunker, 94)**

La nature des ions modificateurs intervient aussi dans les cinétiques de réaction. Pour une même proportion de modificateur, le verre sera d'autant plus réactif que le champ de force du cation,  $Z/r^2$ , est faible (avec  $Z$  la charge du cation,  $r$  son rayon ionique). En suivant ce principe, il est possible d'établir le classement d'un certain nombre d'alcalins selon leur réactivité :



D'autres paramètres ont un effet sur la vitesse de cet échange ionique. C'est le cas de la température. En effet, ce processus suit une loi d'Arrhenius ; les fortes températures vont donc accélérer les réactions.



Dans une certaine mesure, la composition de la solution altérante va aussi jouer un rôle mais les résultats sont plus complexes et les conclusions souvent contradictoires. Par exemple, Pederson et al. (93) suggèrent un effet de la force ionique sur les concentrations en proton à la surface du verre alors que Chave et al. (07) ne mettent pas en évidence d'influence de cette force ionique. Ces difficultés d'interprétations sont dues à la multiplicité des paramètres et de leurs effets sur l'interdiffusion.

Un des effets possibles de la présence d'ions en solution est une compétition entre ces ions et les protons dans l'échange ionique. Mais tous les ions ne vont pas entrer en concurrence : par exemple, la présence de NaCl réduit les échanges avec les protons tandis que  $(\text{CH}_3)\text{NCl}$  n'a aucune influence (Stilling et al., 95).

### Les modèles

Il existe plusieurs modèles permettant de décrire les mécanismes d'interdiffusion dans le verre et ainsi de rendre compte de l'évolution des concentrations des espèces relâchées en solution au cours du temps. Chacune de ces modélisations représente une tentative de résolution de la deuxième loi de Fick dans le cas de diffusion de matière en 1D :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial t} \right) \quad (5)$$

Avec C la concentration des espèces qui diffusent, D le coefficient de diffusion, t le temps et x l'épaisseur altérée (de diffusion)

Dans un cas simple pour lequel D est constant et l'interface entre le verre et l'eau est fixe, cette équation a pu être résolue par Crank en 1975 et, un peu plus tard, en 1982, Zarzycki donne une expression de la quantité totale de matière Q qui diffuse dans le solide de la manière suivante :

$$Q = 2C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (6)$$

Avec  $C_0$  la concentration des espèces diffusantes pour  $x = 0$  et  $t > 0$

Cela signifie que le flux de matière relâché en solution est proportionnel à la racine carrée du temps. En raison des fortes hypothèses de départ, cette solution n'est valable que dans les premiers temps de l'altération ou dans le cas d'une dissolution lente.

D'autres modèles ont été développés pour tenir compte de la mobilité de l'interface verre/solution. Ainsi, pour rendre compte de la dissolution de la couche désalcalinée, Boksay

et al. (67/68) effectuent un changement de variable de type  $y = x - at$  (où  $x$  est l'épaisseur totale altérée,  $y$  est l'épaisseur de diffusion et  $a$  la vitesse de retrait) et obtient l'expression générale suivante :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + a \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (7)$$

Pour un régime stationnaire ( $\partial C / \partial t = 0$ ), les solutions obtenues sont les suivantes :

$$C_H = \exp\left(\frac{-ax}{D}\right) \quad \text{Pour les conditions aux limites : } C_H = 1 \text{ à } x = 0 \text{ et } C_H = 0 \text{ et } \partial C_H / \partial t = 0$$

pour  $x \rightarrow \infty$

$$C_M = 1 - \exp\left(\frac{-ax}{D}\right) \quad \text{Pour les conditions aux limites : } C_M = 0 \text{ à } x = 0 \text{ et } C_M = 1 \text{ et } \partial C_M / \partial t = 0$$

pour  $x \rightarrow \infty$

La résolution de cette équation donne donc lieu à des solutions de forme exponentielle alors qu'expérimentalement, les profils de concentration ont souvent une forme sigmoïdale. Ceci est dû au fait que  $D$  est considéré comme une constante, ce qui n'est probablement pas le cas dans la réalité.

C'est pour tenir compte de cela que Doremus (1975) propose un modèle utilisant des coefficients de diffusion non constants et qui traduit une interdépendance des coefficients de l'espèce hydrogénée et du cation modificateur. La concentration en cation modificateur s'exprime sous la forme :

$$C_M = \frac{1 - \exp(ax / D_H)}{1 + b \exp(ax / D_H)} \quad \text{avec } b = D_M / D_H - 1 \quad (8)$$

Lorsque  $D_M / D_H < 1$ , la solution adopte une forme exponentielle comme pour le modèle précédent. La forme sigmoïdale correspond aux situations lors desquelles les cations modificateurs diffusent plus vite que les espèces hydrogénées.

Il est toujours possible d'affiner ce modèle et de rendre compte d'autres phénomènes. Par exemple, Landford et al. (79) introduisent un facteur structural  $\alpha$  qui exprime la dépendance du coefficient de diffusion à la concentration des espèces en solution.

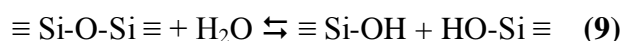
### c) L'hydrolyse

A la différence du mécanisme d'interdiffusion, l'hydrolyse est un processus qui modifie profondément le réseau silicaté. Ce mécanisme correspond à la rupture des liaisons pontantes

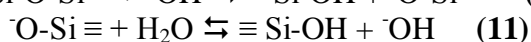
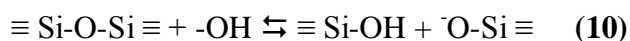
entre l'oxygène et les éléments formateurs de réseau (Si-O-Si, Si-O-Al) ce qui entraîne ainsi la dépolymérisation de ce réseau.

### Le mécanisme

D'une manière générale, on peut décrire ce processus comme étant la dissolution du réseau vitreux sous l'action de l'eau (dans le cas ici d'une liaison Si-O-Si) :



Cette réaction est favorisée en milieu basique où les ions  $\text{OH}^-$  jouent le rôle de catalyseur. Dans ces conditions, elle peut être décrite par deux étapes complémentaires ; l'attaque nucléophile d'ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  (équation 10) sur une surface neutre et l'adsorption de molécules d'eau sur la surface chargée négativement tout juste créée (équation 11):

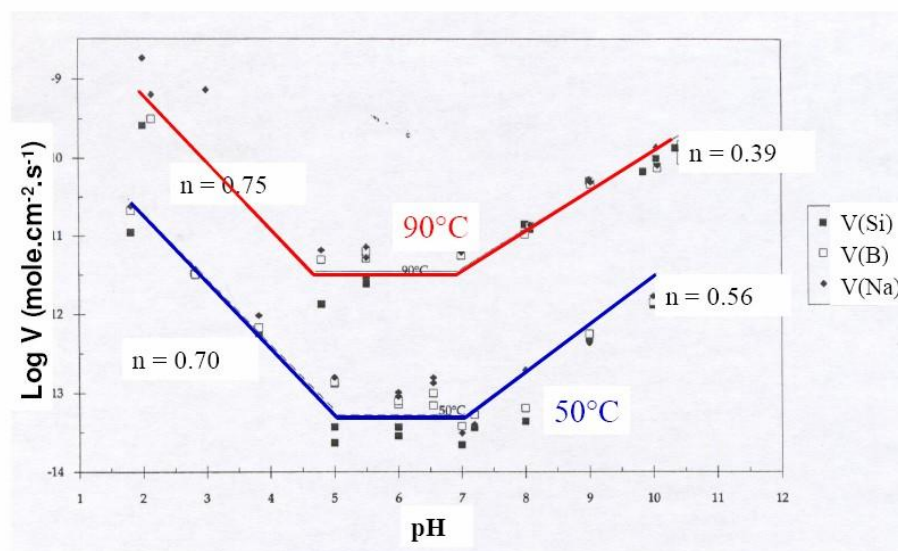


Chaque étape regroupe en fait plusieurs réactions élémentaires dont les mécanismes sont similaires (Schwartzentruber et al., 87 ; Xiao et Lasaga, 96).

### Les paramètres contrôlant la vitesse d'hydrolyse

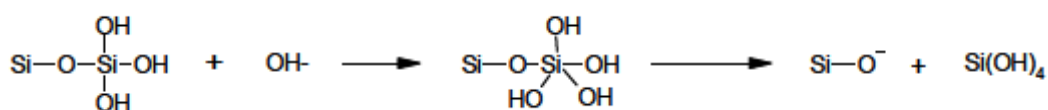
L'hydrolyse est aussi possible en milieu acide car les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  catalysent cette réaction. Expérimentalement, la mesure de la vitesse initiale  $V_0$  (qui peut être définie comme la vitesse d'hydrolyse du réseau vitreux silicaté en milieu dilué) indique des plus fortes valeurs pour des pH extrêmes (acide et basique). Guy et Schott (1989) observent ce phénomène pour des verres basaltiques et Advocat (1991) pour le verre SON68 (cf. Figure 9).

D'un point de vue théorique, cette dépendance au pH est corroborée par les calculs *ab initio* de Xiao et Lasaga (96) pour la dissolution du quartz. Celui-ci obtient des énergies d'activation pour la réaction de rupture des liaisons siloxanes en milieu acide de 24 kcal/mol contre 29 kcal/mol pour un pH neutre. Cette réaction est donc facilitée en milieu acide. En milieu basique, l'énergie d'activation obtenue est encore plus faible (18,94 kcal/mol) ce qui montre bien que ces conditions sont les plus favorables au mécanisme d'hydrolyse.



**Figure 9 : Allure des courbes des vitesses initiales de dissolution du verre SON68 à 50°C et 90°C en fonction du pH (d'après Advocat, 91)**

Des paramètres propres au verre, comme sa structure ou sa composition, influencent aussi la vitesse de ce mécanisme. L'hydrolyse est, par exemple, facilitée par une faible connectivité du réseau covalent. En effet, selon Bunker (94), cette réaction implique le passage par un état intermédiaire pentacoordiné pour le site tétraédrique de silicium concerné (cf. Figure 10). Les contraintes stériques imposées par la formation de ce complexe activé sont importantes et les réarrangements sont d'autant plus difficiles que les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  sont connectés au reste du réseau. Une matrice vitreuse fortement polymérisée va ainsi avoir tendance à inhiber l'hydrolyse. La réactivité des sites suit donc la tendance  $Q_1 > Q_2 > Q_3 > Q_4$  où  $Q_n$  réfère au nombre d'oxygène pontant par site tétraédrique de silicium.



**Figure 10 : Mécanisme d'hydrolyse (Bunker, 94)**

Cette tendance est confirmée par le calcul *ab initio* des énergies d'activation des réactions d'hydrolyse de liaisons Si-O-Si pour différents degrés de polymérisation. Pelmenchikov et al. (00/01) obtiennent ainsi 71, 92, 138 et 205  $\text{kJ.mol}^{-1}$  respectivement pour  $\text{SiQ}_1$ ,  $\text{SiQ}_2$ ,  $\text{SiQ}_3$  et  $\text{SiQ}_4$ .

La substitution du silicium par d'autres éléments formateurs peut aussi modifier les cinétiques de l'hydrolyse du réseau selon la force de leur liaison avec l'oxygène. Par exemple, une liaison B-O sera plus facile à dissoudre qu'une liaison Si-O (Bunker et al., 88).

La nature des cations peut avoir une certaine influence sur la réactivité du verre. En effet, si le champ de force du cation  $Z/r^2$  est élevé, celui-ci peut conduire au regroupement des espèces  $Q_2$  et  $Q_4$  selon l'équation  $2Q_3 = Q_2 + Q_4$  (Brawer and White, 75). Cela revient à une séparation de phases en deux domaines, l'un formé de  $Q_2$  entouré par une région  $Q_4$  comparable à de la silice. La réactivité globale de ces domaines n'est pas équivalente à un domaine  $Q_3$ .

La température peut aussi avoir un large impact sur les cinétiques. En effet, tout comme pour l'interdiffusion, la température active les réactions suivant une loi d'Arrhenius de forme :

$$\ln(V_0) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

Avec A le facteur préexponentiel,  $V_0$  la vitesse initiale de dissolution et  $E_a$  l'énergie d'activation.

Expérimentalement, la valeur de l'énergie d'activation est souvent comprise entre 50 et 90  $\text{kJ.mol}^{-1}$  (cf. Tableau 2)

Référence	Matériau	Solution	Gamme de température (°C)	Energie d'activation ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
Bird et al. (86)	Quartz	Eau déionisée	121-155	51-55
Rimstidt, Barnes (80)	Silice	Eau déionisée	25-300	60,9-64,9
Perera, Doremus (91)	Pyrex (verre borosilicaté)	pH 7	50-130	54
	Verre float	pH 7	50-153	68
Leturcq (98)	Verre aluminosilicaté	Eau déionisée	90-200	60
Techer (00/01b)	Verre basaltique	pH 8,4	3-300	72,4
Delage, Dussosoy (91)	SON68	pH 8,4	90-250	71
Verney-Carron (08a)	Verre silicaté alcalin	Eau de mer	50-90	66,2
		pH 11	30-90	76,5

**Tableau 2 : Energie d'activation de différents verres silicatés déterminée expérimentalement**

Dans une certaine mesure, la vitesse initiale d'altération  $V_0$  est affectée par la composition de la solution altérante. Mais pour le verre R7T7, la présence de cations ou d'anions semble

avoir peu d'influence (pas plus d'un facteur 3 sur le  $V_0$ ) (Godon, 04). Il y a peu d'étude sur d'autres types de verre. Mais des études sur la dissolution du quartz et de la silice amorphe (Icenhower et Dove, 00) indiquent que des faibles concentrations en NaCl augmentent cette vitesse d'un facteur 21. Les auteurs interprètent cette augmentation comme un effet de la force ionique sur la réactivité des sites de surface et sur les propriétés de surface du solvant. Les alcalins tout comme les alcalino-terreux pourraient modifier à la fois la vitesse de déplacement du solvant et les échanges à l'interface minéral/solution par des phénomènes de complexation et d'impact de la sphère de solvation des cations (Dove et Nix, 97).

Toutefois, tant que le milieu reste dilué, cette accélération de la dissolution est seulement due à des effets de surface et elle ne reflète pas de changement majeur de mécanisme. Il n'en est pas de même lorsque les teneurs en éléments augmentent en solution par dissolution du verre et que le milieu devient concentré ; des phénomènes de condensation et de précipitation sont alors observés (cf. paragraphe I.B.1.e).

#### **d) La compétition entre interdiffusion et hydrolyse**

Dans les tous premiers temps de l'altération du verre, le mécanisme d'interdiffusion est prépondérant. Mais, peu à peu, l'hydrolyse entre en compétition avec l'interdiffusion notamment en raison de l'augmentation du pH qui accompagne cette première étape. La vitesse du front de dissolution va donc augmenter et ce dernier va progressivement rattraper le front de l'interdiffusion. Le temps nécessaire pour que les deux fronts se rejoignent correspond au temps d'atteinte de l'état stationnaire. Plus la vitesse de dissolution est faible et les coefficients de diffusion importants, plus ce temps sera long.

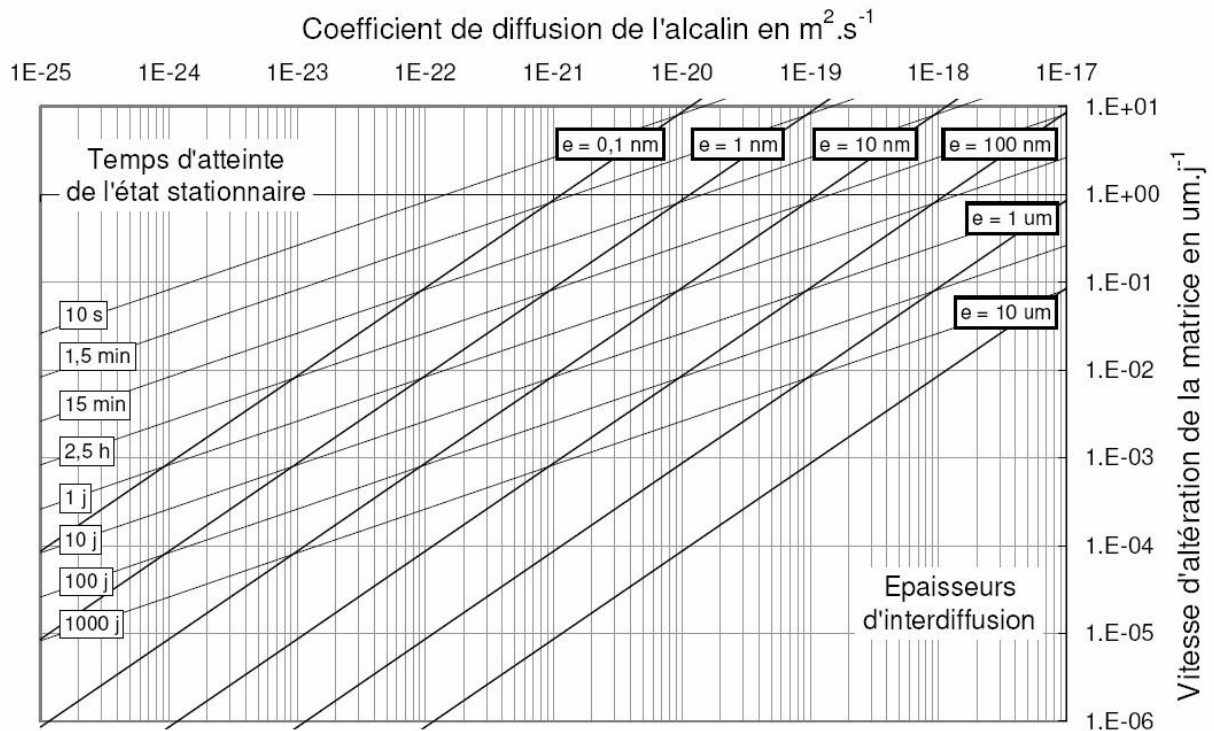
Pour évaluer cette durée ( $\tau$ ) et l'épaisseur d'interdiffusion ( $\lambda$ ), on peut utiliser le modèle développé par Boksay et al. (68) qui, une fois simplifié (Frugier, 99), permet d'obtenir les expressions suivantes :

$$\tau \geq \frac{\pi D}{4V_0^2} \text{ et } \lambda = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (13)$$

Avec  $D$  le coefficient d'interdiffusion de l'alcalin considéré et  $V_0$  la vitesse initiale de dissolution du verre.

Ces relations permettent d'établir la Figure 11 ci-dessous qui donne les évolutions de  $\tau$  et  $\lambda$  en fonction des coefficients de diffusion apparents et de la vitesse de dissolution.

Dans le cas des verres SON68, à 90°C et à pH 9, il faut à peine quelques heures pour atteindre l'état stationnaire. L'interdiffusion est donc un phénomène qui peut être négligé vis-à-vis de l'hydrolyse. Il en est de même pour les verres basaltiques (Techer, 99) pour lesquels ce temps est de l'ordre de quelques jours.



**Figure 11 : Ordres de grandeur des temps d'atteinte de l'état stationnaire et des épaisseurs associées en fonction du coefficient d'interdiffusion et de la vitesse de dissolution**

Ex : Pour une valeur  $V_0$  de  $1 \mu\text{m} \cdot \text{j}^{-1}$  et  $D$  de  $10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , le temps d'atteinte de l'état stationnaire sera supérieur à 15 min et l'épaisseur d'interdiffusion sera de l'ordre du nm.

#### e) L'évolution des mécanismes en milieu concentré : condensation et précipitation

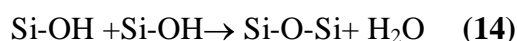
##### Formation d'un gel d'altération

Avec l'augmentation du progrès de la réaction, le milieu s'enrichit en éléments constitutifs du verre notamment en éléments formateurs jusqu'à atteindre la saturation. Il se forme alors un gel d'altération à la surface du verre qui peut résulter de deux mécanismes différents : un processus d'hydrolyse/condensation et/ou un processus de dissolution/précipitation.

Il faut bien distinguer le gel d'altération d'un verre hydraté. Ces deux couches d'altération du verre sont issues de mécanismes distincts et peuvent se différencier d'un point de vue structural. Le verre hydraté, qui a pu être observé à plusieurs reprises aussi bien pour des verres basaltiques (Staudigel et Hart, 83 ; Crovisier et al., 87) que rhyolitiques (Friedman et al., 66), est la conséquence des mécanismes d'échanges ioniques ou d'hydratation. Celui-ci est donc simplement appauvri en éléments mobiles mais sa structure n'a pas subi de modification importante par rapport au verre non altéré. Ceci n'est pas le cas du gel dont les mécanismes de formation ont entraîné des remaniements du réseau vitreux ; ainsi ce dernier ne conserve pas la signature isotopique du verre sain (Valle, 01).

Actuellement, le mécanisme de formation du gel ne fait pas l'unanimité. Les deux mécanismes envisagés ne sont pas incompatibles et ils pourraient coexister mais tous deux supposent des équilibres de nature différente.

Le premier consiste en une recondensation in situ à partir des éléments formateurs du verre. Il s'agit du mécanisme inverse de l'hydrolyse : deux groupes hydroxyles réagissent ensemble pour créer une nouvelle liaison. Dans le cas du silicium, cette réaction s'écrit sous la forme :



Une telle réaction implique un équilibre local de l'environnement chimique à la différence de la précipitation.

Dans le cas d'un mécanisme de précipitation, l'atteinte d'un équilibre thermodynamique global est nécessaire pour que le gel puisse se former à partir des éléments dissous, présents en solution. Ce gel, bien qu'amorphe, peut être assimilé à une phase secondaire classique (cf. paragraphe suivant) auquel on peut attribuer un produit de solubilité. A priori, le composé formé doit pouvoir se dissoudre ou reprécipiter selon l'évolution des conditions chimiques de la solution.

Selon les études et le verre concernés, des arguments en faveur de chacun des types de mécanismes ont été avancés. Pour le verre nucléaire, l'hypothèse d'une recondensation est favorisée. C'est ce que mettent en évidence des investigations sur la structure des gels par RMN du  $^{29}\text{Si}$  et  $^{17}\text{O}$  (Ledieu et al., 04; Angeli et al., 01b). Ces résultats sont corroborés par des études de traçage isotopique de l' $^{18}\text{O}$  (Valle, 01) qui révèlent que la signature du gel est intermédiaire entre celle du verre sain et du lixiviat. Seuls les mécanismes locaux d'hydrolyse et de condensation permettent d'expliquer un réarrangement du réseau tout en conservant partiellement la mémoire de la structure initiale du verre. Dans le cas d'une précipitation, les



composés formés présentent la même proportion d'isotope que la solution, comme cela a été constaté dans cette même étude pour des phyllosilicates.

Pour les verres basaltiques, de nombreuses recherches envisagent un processus de dissolution et de précipitation (LeGal, 99 ; Crovisier et al., 03 ; Hay et Iijima, 68). L'interface entre le gel (appelé palagonite pour ce type de verre) et le verre sain est souvent abrupte, sans gradient de composition et les rapports isotopiques  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  sont similaires à ceux des argiles qui précipitent en surface du gel. Tous ces faits sont compatibles avec ce type de mécanisme. Par la suite, ce gel évolue vers des phases plus cristallisées comme la smectite peut-être afin d'atteindre un état thermodynamique plus stable. Lors de cette cristallisation, l'orientation des structures est conservée ce qui suggère un remplacement direct de la palagonite par ces phases (Zhou et al., 01). Cette transformation n'est pas observée pour les gels des verres nucléaires, peut-être en raison d'une trop grande différence chimique entre le gel (qui contient des éléments très réticulants comme Zr) et les phases secondaires.

Bien que poreux et hydraté (Tanaka et al., 97), le gel peut dans certaines conditions constituer un frein à l'altération. On dit alors qu'il a un caractère protecteur.

C'est l'une des explications avancées pour expliquer le ralentissement des vitesses d'altération du verre nucléaire lorsque le milieu est peu renouvelé (Gin, 01 ; Jegou, 98). Le gel agirait comme une barrière s'opposant à la diffusion des espèces solubilisées et limitant ainsi les échanges entre le verre et l'environnement extérieur. Ce point sera détaillé plus précisément dans la partie I.B.3.

Cependant, plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de la perte des propriétés protectrices du gel comme le séchage, la dissolution ou encore la précipitation de phases secondaires.

### **Précipitation des phases secondaires**

Si l'augmentation des teneurs en éléments dissous en solution est à l'origine de la formation d'un gel, cela implique aussi fréquemment la saturation de la solution vis-à-vis de l'équilibre de certaines phases minérales entraînant leur précipitation. Ces phases vont se former à l'interface entre le gel et la solution à partir des éléments du verre solubilisés qui diffusent à travers le gel mais aussi à partir des éléments initialement présents dans le milieu extérieur.

Comme ces composés consomment les éléments constitutifs du verre et du gel, la formation de ces phases secondaires peut entrer en compétition avec celle du gel et conduire à une dissolution accélérée de ce dernier.

Parmi les phases créées, on rencontre souvent des phyllosilicates, cristaux adoptant une structure sous forme de feuillets. Dans le cas du verre R7T7, des zéolites sont aussi observées et sont toujours associées à une reprise d'altération. Les mécanismes de formation de ces derniers seraient en partie contrôlés par des facteurs cinétiques tandis que ceux des phyllosilicates sont essentiellement dominés par la thermodynamique.

Puisque le contrôle de ces phases est en grande partie basé sur des équilibres thermodynamiques, les conditions d'altération ont un rôle capital dans leur formation. La température, le pH et les concentrations en solution (influencées par le confinement du système) vont donc contrôler l'apparition et la nature de ces phases. Le Tableau 3 précise la nature d'un certain nombre de phases rencontrées selon le type de verre et les conditions d'altération.

Référence	Type de verre	Température	Solution d'altération	Durée	Nature des phases secondaires
Noguès (84)	SON68	90	Eau pure	7 jours à 12 mois	Phyllosilicates à 7,2 Å : serpentine de type berthierine zincifère
Saint Gaudens et al. (90)	SON68	100	Eau pure	9 à 12 mois	Smectite (15,38 Å) Serpentine ou Chlorite (7,27 Å)
Caurel (90)	SON68	250	Eau pure ou Volvic	9 à 12 mois	Zéolites fibreuses hydratée : natronite, thomsonite et gmelinite Silicates de calcium hydratés : tobermorite, okenite et gyrolite Borate ou borosilicates : datolite ou bakerite ? Phase zincifère non identifié
Sterpenich (98)	Vitraux : verre silico-calcique alcalin	T°C ambiante	Eau de pluie	600-1200 ans	Gypse Calcite syngénite
Verney-Carron (08a/08b)	Verre romain : verre silicaté alcalin	15	Eau de mer	1800 ans	Stevensite Aragonite
LeGal (99)	Verre basaltique		Eau météorique	0,015 à 3,1 Ma	Zéolite (chabazite, phillipsite, analcime) Calcite Smectite trioctaédrique
Byers et al. (86)	Verre basaltique	240	Vapeur d'eau	28 jours	Smectite Analcime Gyrolite Thomsonite Carbonate de calcium reyerite
Abdelouas (96)	Verre rhyolitique	10	saumure	Entre 10 000 et 30 000 ans	Smectite riche en Mg Alunite Pyrite Barytine Celestine Cérianite

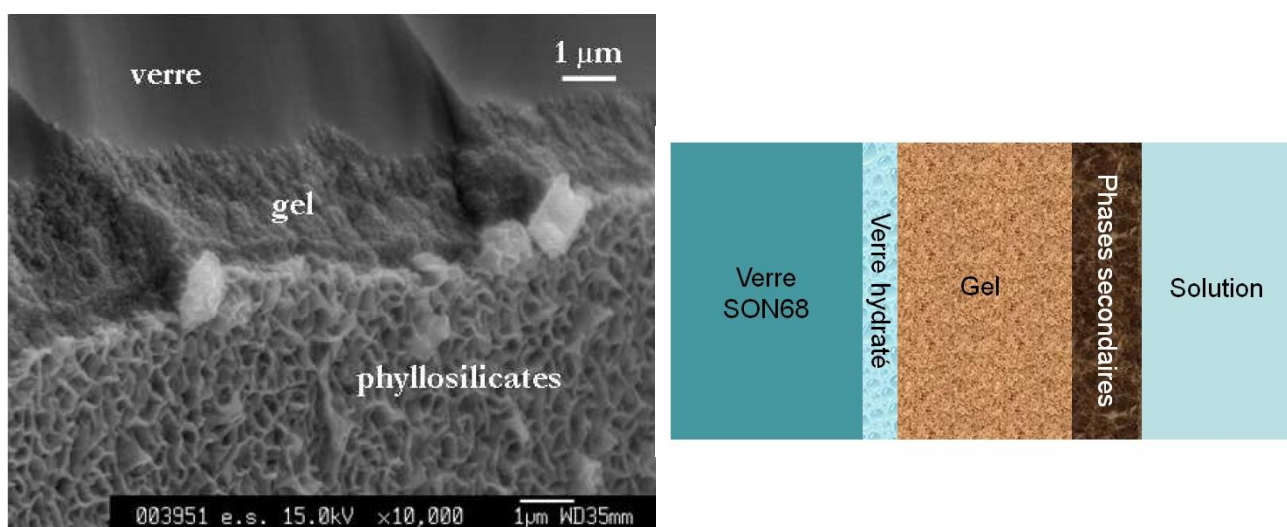
**Tableau 3 : Nature des phases secondaires rencontrées lors de l'altération de différents types de verre**

## 2. L'altération du verre nucléaire

Pour les verres nucléaires, les mécanismes d'altération décrits précédemment dans le cas général des verres silicatés donnent lieu à des faciès et des cinétiques d'altération spécifiques qui vont être détaillés ci-dessous. Ainsi ce paragraphe précise les caractéristiques propres à l'altération des verres nucléaires. Les modèles développés pour rendre compte de tous ces phénomènes seront aussi exposés.

### a) Le faciès d'altération

L'observation du verre SON68 par MEB après altération (cf. Figure 12) révèle la présence de plusieurs zones, plus ou moins développées selon les conditions et le degré d'altération, qui traduisent les différents mécanismes de dégradation du verre. Grâce à leur texture particulière et distincte de celle du verre, il est ainsi possible de différencier le gel et les phases secondaires qui se sont formées à sa surface. Une autre zone est susceptible d'être rencontrée ; il s'agit de la pellicule de verre hydraté. Cependant, celle-ci est rarement observée car elle est très fine et son identification demande l'utilisation de techniques spécifiques.



**Figure 12 : Faciès d'altération du verre nucléaire : image MEB-FEG (Cailleteau, 08) et schéma**

L'existence de cette **couche de verre hydraté** a pu être attestée par réflectométrie RX à incidence rasante (Rebiscoul, 04). Cette technique qui permet de déterminer la densité d'un matériau en fonction de la profondeur montre la présence d'une couche désalcalinisée d'une

vingtaine de nanomètres qui se forme dès le début de l'altération. Cette couche rend compte du phénomène d'interdiffusion et sa finesse vis-à-vis de l'épaisseur du gel reflète le fait que les échanges ioniques sont rapidement masqués par l'hydrolyse du réseau silicaté.

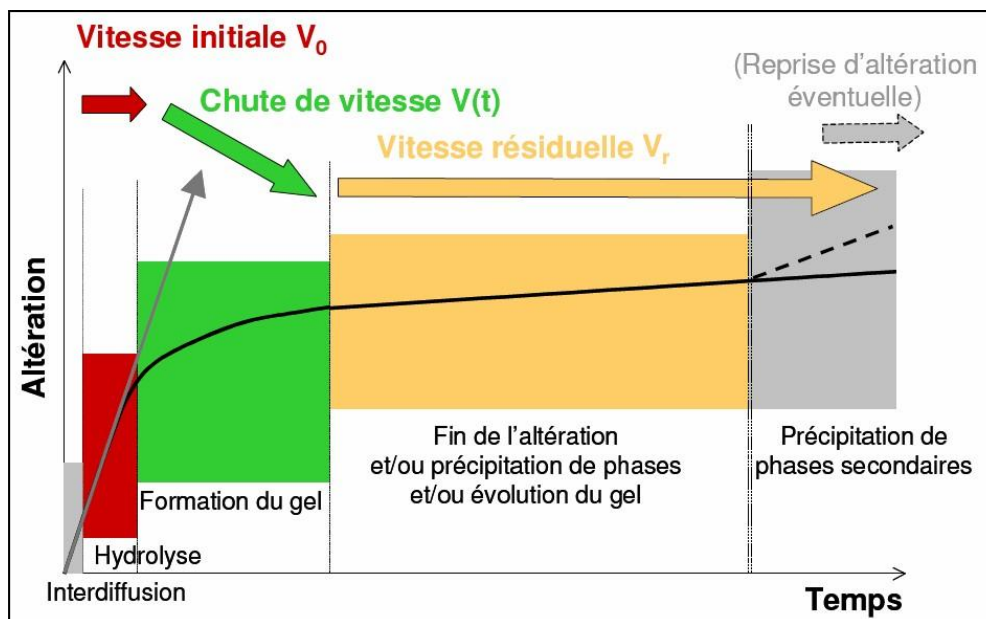
Le **gel** des verres nucléaires est très certainement formé par un mécanisme de condensation à partir des éléments hydrolysés (cf. paragraphe I.B.1.d). Celui-ci marque donc le front de l'avancée du processus d'hydrolyse au sein du verre. Les caractéristiques de ce gel amorphe (Caurel, 90) et de texture nanoporeuse dépendent des conditions d'altération (Deruelle, 97). Selon ces conditions, sa porosité (déterminée par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)) peut représenter 30 à 70% du gel et le rayon des pores peut varier entre 1 et plus de 10 nm. Porosité et taille de pores seront d'autant plus faibles que les conditions seront proches de la saturation.

L'analyse de la composition du gel montre que ce dernier est constitué d'éléments provenant du verre qui sont plus ou moins retenus selon leur nature. Les éléments formateurs de réseaux composent la base de ce gel mais ceux-ci ne sont que partiellement retenus car le phénomène d'hydrolyse n'est pas totalement réversible : une partie de ces éléments passent en solution. En outre, une partie des alcalino-terreux comme le calcium reste dans le gel comme compensateur de charge des éléments formateurs trivalents (Al, Zr) (Angeli et al., 06) à la différence des alcalins dont il est quasiment dépourvu. Les seuls éléments entièrement retenus sont les métaux de transition (Zr, terres rares, actinides..) en raison de leur forte insolubilité à pH alcalins. Cette capacité de rétention est un point positif pour les verres nucléaires ; ainsi la présence de ce gel va permettre de limiter les quantités de radionucléides relâchées.

A la surface de ce gel, il se forme des **phases secondaires** qui appartiennent essentiellement à deux catégories : les phyllosilicates et les zéolites. La catégorie des phyllosilicates comprend entre autre les smectites, la saponite, la nontronite, la serpentine et la sépiolite (quelques exemples sont présents dans le Tableau 3). Ceux-ci peuvent se former dès le début de l'altération alors que les zéolites (à l'exemple de la pollucite) ne sont observées que pour des conditions d'altération extrêmes ( $\text{pH} > 10,5$  à  $T \leq 90^\circ\text{C}$  ou  $T^\circ\text{C} \geq 150^\circ\text{C}$ ). En plus de ces deux catégories de phases secondaires, on observe aussi des phosphates de terres rares ou de calcium. Dans certaines conditions concentrées (saumures), des phases comme la powellite, riche en lanthanides, ont été identifiées (Abdelouas, 96).

## b) La cinétique d'altération en fonction du temps

L'étude de la lixiviation des verres nucléaires en condition statique a permis de mettre en évidence une évolution des cinétiques d'altération au cours du temps selon différents régimes induits par la succession et/ou la superposition des mécanismes décrits précédemment. On distingue ainsi quatre régimes distincts d'altération en fonction de la concentration des éléments en solution. Ceux-ci sont présentés en Figure 13.



**Figure 13 : Schéma de l'évolution des mécanismes et des cinétiques d'altération du verre nucléaire en fonction du temps en milieu confiné**

### Régime I : la vitesse initiale de dissolution

Après une courte étape d'interdiffusion, l'altération est très rapidement dominée par un mécanisme d'hydrolyse qui se traduit par une dissolution congruente du réseau vitreux. Ainsi l'étape d'interdiffusion est souvent négligée et le premier régime d'altération est défini uniquement par la vitesse initiale de dissolution (c'est-à-dire la vitesse du mécanisme d'hydrolyse en milieu dilué). Cette vitesse  $V_0$  est la vitesse maximale atteinte pour le verre SON68 et pour des conditions expérimentales données. Par exemple, à 90°C et à pH neutre,  $V_0$  vaut environ 0,15  $\mu\text{m/j}$ . Actuellement, ce paramètre intrinsèque au verre qui caractérise la stabilité de son réseau ne peut être déterminé qu'expérimentalement.

## **Régime II : la chute de vitesse**

Au cours du temps, l'augmentation des concentrations en éléments dissous, qui était à l'origine linéaire, va s'infléchir progressivement. Ceci correspond à une diminution de la vitesse d'altération de plusieurs ordres de grandeur. Une théorie fréquemment utilisée pour expliquer cette chute de vitesse repose sur des considérations thermodynamiques. En effet, le relâchement d'espèces en solution permet de se rapprocher d'un équilibre thermodynamique entre le verre hydraté et la solution (Grambow, 85).

Cependant, cette explication ne suffit pas à rendre compte d'une baisse aussi importante de la vitesse. C'est pourquoi on considère aujourd'hui que cette diminution est le résultat de deux effets combinés : l'atteinte d'un équilibre thermodynamique mais aussi le caractère protecteur d'une partie du gel. En effet, le gel peut agir comme une barrière de diffusion dont les effets passivants ont pu être constatés expérimentalement (Ledieu et al., 05). Toutefois, tous les gels ne conduisent pas à une chute de vitesse. Cet effet serait lié à l'apparition d'une couche plus dense au sein du gel, à l'interface avec le verre sain (Gin et al., 11) ou dans certains cas, dans la zone extérieure du gel (Cailleteau, 08). Celle-ci a été à la fois observée expérimentalement par Rebiscoul (04) sur des échantillons pour lequel la chute de vitesse s'est produite et mise en évidence par des simulations Monte-Carlo par Cailleteau (08). Les propriétés protectrices du gel semblent donc dépendre de sa morphologie mais aussi de sa composition. Ainsi plus le taux de rétention du silicium dans le gel est important, plus celui-ci est protecteur (Ribet et al., 01). Par ailleurs, certains éléments comme le calcium améliorent les propriétés de rétention du gel (Jégou, 98).

Les caractéristiques de ce gel sont fortement influencées par les conditions dans lesquelles il se forme. Un renouvellement de la solution d'altération ou un faible S/V induit un gel très poreux et très lâche qui ne sera pas protecteur. Indirectement, l'effet passivant dépendra donc des conditions d'altération.

## **Régime III : La vitesse résiduelle**

Lorsque le milieu atteint des conditions quasi stationnaires dites conditions de saturation, un nouveau régime d'altération s'installe qui correspond à une vitesse de dissolution très faible, évoluant linéairement et appelée vitesse résiduelle  $V_r$ . Cette vitesse est inférieure de quatre ordres de grandeur à la vitesse initiale de dissolution mais elle n'est pas nulle.

Il existe plusieurs interprétations au maintien d'une vitesse d'altération dans ces conditions. L'une consiste à envisager qu'il y a un bien un arrêt de l'hydrolyse mais qu'à contrario, l'interdiffusion persiste. Cette hypothèse est confortée par l'évolution des teneurs en alcalins

qui, dans ce régime, peut être décrite par une loi en racine carrée du temps et pourrait ainsi traduire un mécanisme de diffusion (Frugier, 06).

Ce relâchement d'espèces en solution pourrait aussi s'expliquer par la dissolution du gel protecteur. Mais pour l'instant, celle-ci n'a pu être constatée qu'avec un renouvellement important de la solution ou en présence de matériaux sorbants comme l'argile de boom.

Enfin, on peut imaginer que la dissolution du verre par hydrolyse est maintenue en raison de la précipitation de phyllosilicates qui consomment des éléments du gel et influent ainsi sur ses propriétés protectrices (Gin et al., 11). Si l'influence de ces phases est négligeable dans les régimes d'altération précédents, leur prise en compte sur le long terme pourrait être capitale.

#### **Régime IV : la reprise de l'altération**

Alors que le verre s'altère lentement selon un régime d'altération en vitesse résiduelle, une forte augmentation des vitesses d'altération peut parfois se produire. Pour le moment, cette reprise d'altération a uniquement été observée dans des conditions extrêmes (pH et température élevés) et elle est toujours associée à la précipitation de phases secondaires comme les zéolites (Gin et Mestre, 01). Ces phases consomment l'aluminium présent en solution et une fraction du silicium du gel d'altération. Leur croissance se fait donc au détriment du gel (Ribet et Gin, 04). L'appauvrissement du gel en silicium entraîne une perte de ses propriétés protectrices.

Ainsi la cinétique d'altération du verre est liée à la cinétique de précipitation de ces phases. Lors de reprise d'altération, la vitesse peut atteindre de nouveau la valeur de la vitesse initiale de dissolution mais elle ne sera jamais supérieure à celle-ci.

En condition de stockage, cette reprise d'altération ne devrait pas se produire car le milieu sera tamponné par le bore relâché lors de la dissolution du verre ; le pH ne devrait donc pas franchir le seuil permettant la formation de ces zéolites.

#### **c) La modélisation des cinétiques d'altération**

Comme cela a été précisé précédemment, la chute de vitesse est initialement expliquée par des principes thermodynamiques notamment des effets d'affinités chimiques. Les premiers modèles développés sont donc fondés sur des lois d'affinité entre le verre et la solution. La mise en évidence expérimentale du caractère protecteur du gel a modifié la perception de ces phénomènes. De nouveaux modèles ont été conçus pour intégrer le développement d'un gel

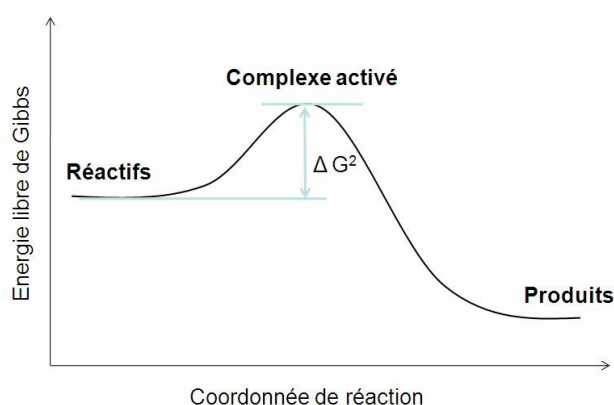


agissant comme une barrière de diffusion. C'est le cas du modèle GRAAL aujourd'hui retenu par le CEA pour évaluer le comportement des verres nucléaires sur le long terme.

Ce paragraphe retrace l'évolution des principaux modèles développés pour expliquer la chute de vitesse.

### Les bases de l'affinité chimique : l'état de transition

Les lois cinétiques établies selon une approche thermodynamique sont fondées sur la théorie de l'état de transition développée en 1935 par Eyring. Selon lui, toute réaction élémentaire suppose le passage par un état de transition qui correspond à un maximum d'énergie et pour lequel un complexe activé est formé (cf. Figure 14). Ce complexe se décompose ensuite pour donner les produits de réaction. La transformation du complexe activé en produits est irréversible et correspond à l'étape cinétiquement limitante de cette réaction élémentaire.



**Figure 14 : Diagramme énergétique d'une réaction chimique élémentaire**

Dans le début des années 80, Aagaard et Helgeson (82) proposent de considérer la dissolution d'un minéral comme une succession d'étapes élémentaires dont la vitesse globale est contrôlée par la réaction élémentaire la plus lente. Ils étendent ainsi le formalisme d'une réaction élémentaire, décrite par la théorie de l'état de transition, à l'ensemble du processus d'altération ce qui leur permet d'exprimer la vitesse générale de dissolution d'un minéral de la façon suivante :

$$v = k^+ \prod_i a_i^{-n_{ij}} (1 - \exp(-\frac{A}{\sigma RT})) \quad (15)$$

où  $k^+$  est la constante cinétique d'hydrolyse du minéral,  $a_i$  l'activité du réactif  $i$  dans l'étape élémentaire limitante  $j$ ,  $n_{ij}$  le coefficient stœchiométrique du réactif  $i$  dans la réaction limitante

j, A l'affinité chimique de l'ensemble de la réaction,  $\sigma$  l'ordre de la réaction vis-à-vis du complexe activé, R la constante des gaz parfait et T la température.

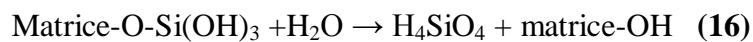
Dans cette expression, l'affinité chimique peut s'écrire sous la forme :  $A = -RT \ln(Q/K)$

où K est la constante d'équilibre et Q le produit ionique.

Les hypothèses de ce modèle ont plusieurs fois été remises en question. La fonction d'affinité est ainsi l'objet de nombreuses critiques tant du point de vue de sa définition que de sa détermination (Lasaga et al., 94, Gin et al., 08). Cependant, malgré ces imperfections, beaucoup de modèles développés pour l'altération des verres borosilicatés dérivent de cette loi.

### Les modèles

Dans un premier temps, les modèles décrivent donc des équilibres entre le verre et la solution selon la théorie de Aagaard et Helgeson. Grambow (85) puis Advocat (91) adaptent donc la loi cinétique décrite ci-dessus pour les verres nucléaires en considérant que l'étape limitante correspond à l'hydrolyse de la dernière liaison du tétraèdre de silice :



La vitesse générale de dissolution des verres nucléaires décrite par ce modèle suit une loi cinétique du premier ordre associée à cette réaction et ne dépend donc que du pH et de l'activité de l'acide orthosilicique :

$$v = v_0 \cdot \left[ 1 - \frac{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^*} \right] = v_0 \cdot \left( 1 - \frac{C_{\text{Si},\text{solution}}}{C_{\text{Si},\text{saturation}}} \right) \quad (17)$$

Avec  $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$  l'activité de l'espèce aqueuse  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  en solution et  $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^*$  l'activité de l'espèce aqueuse  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  à saturation.

La concentration en silicium à saturation est considérée comme la solubilité intrinsèque du verre et ne peut être déterminée qu'expérimentalement. Au-delà de cette valeur, le verre ne s'altère quasiment plus et la vitesse d'altération chute.

Ce modèle est actuellement remis en question notamment en raison de travaux qui tendent à montrer que le choix de cette étape limitante n'est pas pertinent (Criscenti et al., 06). Pour éviter ce problème, Linard et al. (01b) tentent de mettre en place une loi qui tient compte de

toutes les espèces chimiques grâce à l'introduction d'un produit de solubilité global ce qui permet d'écarter la notion d'étape limitante. La vitesse est alors décrite par la relation :

$$v = k^+ \left( 1 - \frac{Q}{K_e} \right) \quad (18)$$

avec  $k^+$  la constante de vitesse,  $Q$  le produit ionique et  $K_e$  la solubilité intrinsèque du verre. Cependant, Linard et al. (01a/01b) constatent que le produit ionique mesuré dans des expériences longues et à fort S/V n'atteint jamais la valeur de  $K_e$  (déterminée grâce à diverses expériences de calorimétrie et de thermochimie). L'équilibre entre le verre et la solution ne suffit donc pas à expliquer la chute de vitesse.

Le principe d'un équilibre thermodynamique entre le verre et la solution est aussi remis en cause en raison de l'impossibilité de former un verre à partir d'une solution aqueuse. C'est pourquoi Bourcier et al. (90) et Cunnane et al. (93) tentent une nouvelle approche et envisagent un équilibre entre la solution et le gel. La vitesse d'altération dépend alors d'une fonction d'affinité de dissolution du gel :

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{S}{V} v k \left( 1 - \frac{Q}{K_{gel}} \right) \quad (19)$$

Avec  $C_i$  la concentration en élément  $i$  en solution,  $S/V$  le rapport surface de verre sur volume de solution,  $v$  le coefficient stœchiométrique associé à l'élément  $i$  dans le gel,  $Q$  le produit d'activité ionique du gel et  $K_{gel}$  produit de solubilité du gel.

Dans cette approche, le gel est considéré comme une solution solide idéale de composés amorphes et d'hydroxydes (silice amorphe, gibbsite, brucite...) et son produit de solubilité est donc calculé à partir de ceux de ses composants.

Une approche thermodynamique semble envisageable pour le gel puisque la formation de ce dernier peut être considérée comme une précipitation. Toutefois certains points restent litigieux : par exemple, peut-on définir de la sorte la constante de solubilité  $K_{gel}$  alors que les propriétés du gel dépendent des conditions d'altération ?

Daux et al. (97) reprennent le raisonnement de Bourcier selon lequel la dissolution du verre procède en deux étapes et l'appliquent aux verres basaltiques. Daux et al. considèrent que la couche de verre hydraté formée par le départ des cations modificateurs de réseaux va réagir

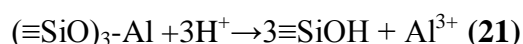
avec les ions hydroxyles et se dissocier. Ainsi c'est cette pellicule de verre hydraté qui passe par un état de transition et va contrôler la vitesse de dissolution :

$$V = V_0 \cdot (OH^-)^{0,39} \left[ 1 - \frac{Q}{K_{VH}} \right] \quad (20)$$

Avec  $V_0$  la constance de vitesse,  $Q$  le produit ionique des éléments du verre hydraté et  $K_{VH}$  le produit de solubilité du verre hydraté.

Contrairement au modèle de Bourcier, la constante  $K_{VH}$  est déterminée expérimentalement et traduit donc les caractéristiques propres à ce gel. La fonction d'affinité décrite dans ce modèle est multi-élémentaire ; le produit ionique est défini en tenant compte du silicium mais aussi de l'aluminium et du fer et selon la stœchiométrie initiale du verre.

A la différence de Daux et al., Oelkers et Gislason (01) supposent que l'étape limitante est la réaction d'hydrolyse des liaisons Si-O-Al :



Le complexe activé qui est formé lors de cette réaction est uniquement siliceux tandis que, pour Daux, le complexe activé résultant de la dissociation d'un verre hydraté n'a pas subi de départ préférentiel du fer et de l'aluminium.

De Combarieu (07) se base sur les travaux d'Oelkers pour proposer l'expression d'une loi cinétique qui reste néanmoins en accord avec les résultats de Daux. Cette loi a été établie en considérant une dissolution en trois étapes : le relâchement des éléments solubles (alcalins, alcalino-terreux et bore), l'hydrolyse des liaisons Si-O-Al et Si-O-Fe qui conduit à la formation de silicium de surface en partie hydrolysée et enfin, la dissolution de ces tétraèdres de silicium en acide orthosilicique qui permet la destruction totale du réseau vitreux. La réaction limitante correspond à la deuxième étape de ce processus à savoir le départ de l'aluminium et du fer qui donne un complexe activé siliceux.

$$V = k_+^0 \cdot \exp(-Ea / RT) \cdot X_{Si} \cdot (1 - \Omega_{Si}) \quad (22)$$

avec  $k_+^0$  la constante de vitesse d'hydrolyse d'un silicium de surface,  $X_{Si}$  l'activité du silicium à la surface du verre

$\Omega_{Si} = \frac{a_{SiO_2}}{a_{SiO_2}^{eq}}$  est l'indice de saturation de la phase purement siliceuse

Le terme  $X_{Si}$  traduit la dépendance de la vitesse au pH ainsi qu'aux activités d'Al et Fe en solution et permet ainsi de tenir compte des différents paramètres des modèles de Daux et Oelkers.

### Evolution des modèles : prise en compte de la diffusion

Peu à peu, les modèles vont commencer à intégrer le rôle de barrière diffusive du gel qui permet de rendre compte du relâchement d'éléments en solution même une fois la limite de saturation atteinte. Delage (92) reprend la notion d'équilibre thermodynamique entre verre et solution mais introduit un facteur de rétention du gel  $f$  qui reflète son caractère diffusif. La loi cinétique s'exprime alors de la façon suivante :

$$v = v_0 \left( \frac{1 - C_{Si} / C^*}{1 + \frac{v_0 C_{slb} x}{DC^*}} \right) \quad (23)$$

Avec  $C_{Si}$  et  $C^*$  les concentrations en silicium en solution et à saturation,  $D$  le coefficient de diffusion apparent du silicium dans le gel,  $x$  l'épaisseur de verre altéré et  $C_{slb}$  la concentration en silicium solubilisable ( $C_{slb} = C_0(1-f)$  avec  $C_0$  la concentration en silicium dans le verre)

Les codes LIXIVER (Jollivet, 00) et PREDIVER (Jollivet, 98) ont été développés à partir de cette loi de vitesse pour prédire l'altération des verres nucléaires.

Pour sa part, Grambow et Müller (01) proposent une amélioration du modèle que Grambow a développé en 1985, valable en mode statique et dynamique, qui combine l'effet de l'hydratation du verre (par diffusion de l'eau et échange ionique) et de la dissolution du réseau vitreux contrôlée par une loi d'affinité. L'auteur considère que la diminution de la vitesse de dissolution du verre est à la fois due à une faible affinité de la corrosion (atteinte de l'état de saturation de la silice en solution) et à la formation d'une couche de verre hydraté entre le verre sain et le gel qui constitue une barrière de diffusion contre la pénétration de molécules d'eau dans le réseau vitreux. Ce modèle a été appliqué avec succès pour décrire l'altération du verre SON68 en conditions de saturation (Ferrand et al., 06).

## Le modèle GRAAL

L'état des connaissances actuelles des mécanismes d'altération a permis de mettre un place un nouveau modèle, le modèle GRAAL (Glass Reactivity with Allowance for the Alteration Layer) proposé par Frugier (08/09), qui est actuellement privilégié en France pour prédire le comportement à long terme des verres nucléaires.

Dans ce modèle, l'altération du verre est considérée comme le résultat de différents mécanismes qui sont résumés ci-dessous :

- 1- **Formation d'un gel d'altération**: Des réactions d'échange ionique et d'hydrolyse des éléments mobiles (alcalins, bore...) se produisent dès le début de l'altération. Puis, une hydrolyse plus lente des éléments formateurs (qui résulte de l'existence d'une vitesse initiale de dissolution) affecte le réseau silicaté. Les cinétiques de ces deux mécanismes étant différentes, cela conduit à la formation d'une couche amorphe à l'interface entre le verre et la solution. Cette couche correspond donc à l'épaisseur comprise entre les fronts d'avancée de ces deux mécanismes. Par la suite, sa structure subit une réorganisation graduelle par des réactions d'hydrolyse et de condensation. Le gel ainsi obtenu est appelé l'interface réactive passivante (IRP).

La formation de l'IRP est traduite dans ce modèle par la relation :

$$\frac{de}{dt} = \frac{v_{hydr}}{1 + \frac{ev_{hydr}}{D_{IRP}}} - \frac{dE}{dt} \quad (24)$$

avec  $e$  l'épaisseur du gel,  $v_{hydr}$  la vitesse d'hydratation,  $D_{IRP}$  le coefficient de diffusion réactive et  $E$  l'épaisseur de gel dissous

- 2- **Dissolution du gel** : Tant que la solution n'est pas saturée vis-à-vis de ces constituants (Si, Zr, Al, Ca, etc.), le gel formé précédemment se dissout. Le renouvellement de l'eau va ainsi être à l'origine du maintien de ce processus de dissolution.

La dissolution du gel peut être décrite par l'équation suivante :

$$\frac{dE}{dt} = v_{disso} \left( 1 - \frac{C_{Si}(t)}{C_{sat}} \right) \quad (25)$$

Avec  $v_{disso}$  la vitesse de dissolution en eau pure,  $C_{Si}$  et  $C_{sat}$  la concentration en  $H_4SiO_4$  en solution et à saturation

- 3- **Diffusion à travers le gel** : Le gel constitue une barrière contre le transport des espèces ; aussi bien vers l'extérieur (diffusion des éléments solubilisés vers la

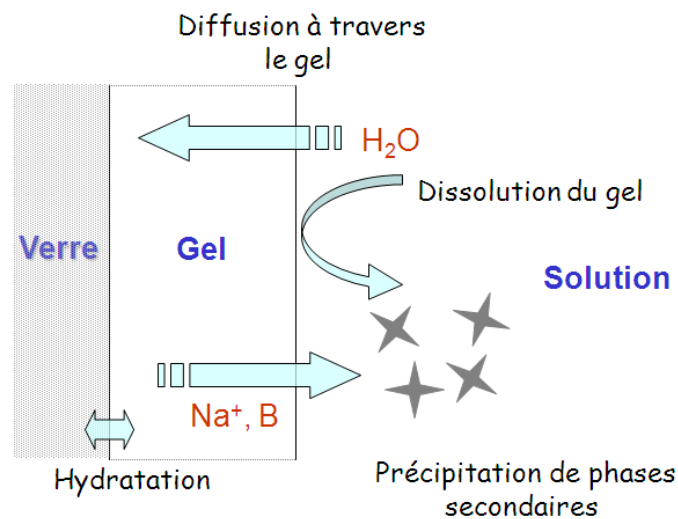
solution) que vers l'intérieur (diffusion de l'eau jusqu'au verre). Cet effet inhibiteur contrôle très vite l'altération globale du verre : il s'agit donc de l'étape limitante de ce processus.

- 4- **Précipitation de phases secondaires** : lorsque la solution atteint la limite de saturation de certaines phases minérales, celles-ci précipitent à la surface du gel ou en solution. Ce modèle est le premier à considérer une possible interaction entre les phases secondaires et le gel : ainsi la formation de ces phases peut déstabiliser le gel via les équilibres en solution et entraîner le maintien d'une vitesse résiduelle.

Elle est prise en compte par la relation :

$$\frac{dM_{pr}}{dt} = \rho' k' S' \left( \frac{C_{Si}(t)}{C_{sat}} \right) \quad (26)$$

Avec  $M_{pr}$  la masse de phase précipitée,  $\rho'$  sa masse volumique,  $k'$  sa vitesse de précipitation et  $S'$  sa surface de précipitation



**Figure 15 : Représentation des principaux mécanismes pris en compte dans le modèle GRAAL**

### **3. Les analogues naturels et archéologiques des verres nucléaires**

La notion d'analogue des verres nucléaires est introduite en 1979 par Ewing. Il est le premier à étudier des verres naturels altérés sur de longues périodes dans le but de transposer ces résultats au comportement à long terme des verres nucléaires.

Les analogues peuvent être classés en deux catégories :

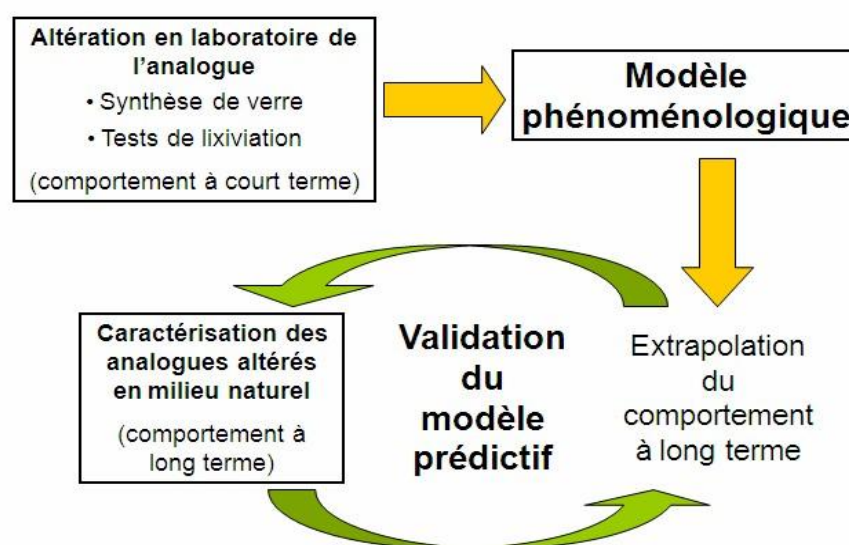
- les analogues naturels : ce sont essentiellement des verres volcaniques (résultant d'un refroidissement rapide de magmas silicatés) comme les verres basaltiques et rhyolitiques. Ces verres peuvent être âgés de plusieurs millions d'années ce qui permet de considérer l'évolution de matériaux vitreux sur du très long terme.
- Les analogues archéologiques : il s'agit de verres élaborés par l'homme donc beaucoup moins anciens (au maximum quelques milliers d'années) mais dont le contexte environnemental est souvent mieux connu. Ils renseignent donc principalement sur le comportement à moyen terme.

L'analogie avec les verres nucléaires est rendue possible par la similarité des mécanismes d'altération de tous les verres silicatés malgré des compositions très différentes (Petit, 92 ; Ewing, 97). Sans cela, le raisonnement par analogie n'aurait pas pu être envisagé car il n'est pas vraisemblable de trouver un verre naturel de composition proche des verres nucléaires (composés d'au moins 15 oxydes différents). Les seuls verres borosilicatés naturels connus actuellement (les macusanites du Pérou) contiennent moins d'un pourcent de bore et leur composition reste donc très éloignée de celle des verres nucléaires (Pichavant, 87).

Cependant, travailler avec des analogues implique de prendre certaines précautions. En effet, le matériau d'étude étant différent, il pourrait présenter des particularités qui lui sont propres et qui induiraient des erreurs lors de l'adaptation des conclusions pour le verre nucléaire. C'est pourquoi une première étape de validation de l'analogue est nécessaire afin de vérifier que les mécanismes d'altération, leur cinétique réactionnelle et la nature des phases formées sont bien comparables. Cette évaluation repose à la fois sur la caractérisation des faciès d'altération, développés en milieu naturel et par des expérimentations d'altération accélérée en laboratoire sur un matériau sain.



Une fois le choix de l'analogue validé, l'étude de ce type de verre permet de tester la fiabilité des modèles scientifiques développés pour les verres nucléaires. Ces modèles semi-empiriques (comme le modèle GRAAL décrit dans le paragraphe I.B.2.c) nécessitent des paramètres cinétiques propres au matériau étudié qui peuvent être déterminés par une approche expérimentale en laboratoire. Les prévisions obtenues par les modèles peuvent ensuite être confrontées aux résultats de la caractérisation des analogues, notamment les cinétiques apparentes déduites, afin d'évaluer la capacité de ces modèles à reproduire le comportement à long terme. L'ensemble de la méthodologie d'étude des analogues est présentée en Figure 16.



**Figure 16 : Méthodologie appliquée lors d'étude d'analogues des verres nucléaires**

Cette étape de modélisation permet de faire le lien entre le comportement de l'analogue et du verre nucléaire en dépit de conditions d'altération souvent très différentes (température, composition de la solution altérante...). La grande variété des environnements dans lesquels ces analogues ont été découverts peut finalement représenter un avantage car cela permet de tester la validité des domaines d'application de ces modèles, pour des systèmes ayant le même degré de complexité que celui envisagé pour le stockage des déchets nucléaires. Il est toutefois nécessaire d'avoir une connaissance précise de l'historique des conditions environnementales pour paramétrer correctement ces modèles, ce qui justifie pleinement l'étude des analogues archéologiques.

### a) Les analogues retenus et les raisons de l'analogie

#### Les verres basaltiques

Les verres basaltiques sont les premiers à avoir été envisagés pour ce type d'étude et ils sont actuellement considérés comme de bons analogues aux verres nucléaires (Ewing et Jercinovic, 87 ; Crovisier, 89a/89c ; Techer et al., 00). Le choix de ces verres repose en premier lieu sur le fait que leur composition est relativement similaire aux verres de confinement pour certains éléments majeurs. Ils sont notamment comparables du point de vue des teneurs en silice (entre 45 et 52 % massique) et de la présence d'alcalins et d'alcalino-terreux (Lutze et al., 85).

Une étude approfondie de la phénoménologie des verres basaltiques a permis de mettre en évidence de nombreux points communs avec les verres nucléaires. Cette similarité est perceptible dans leur faciès d'altération qui peut comprendre jusqu'à quatre zones (cf. Figure 17 ).

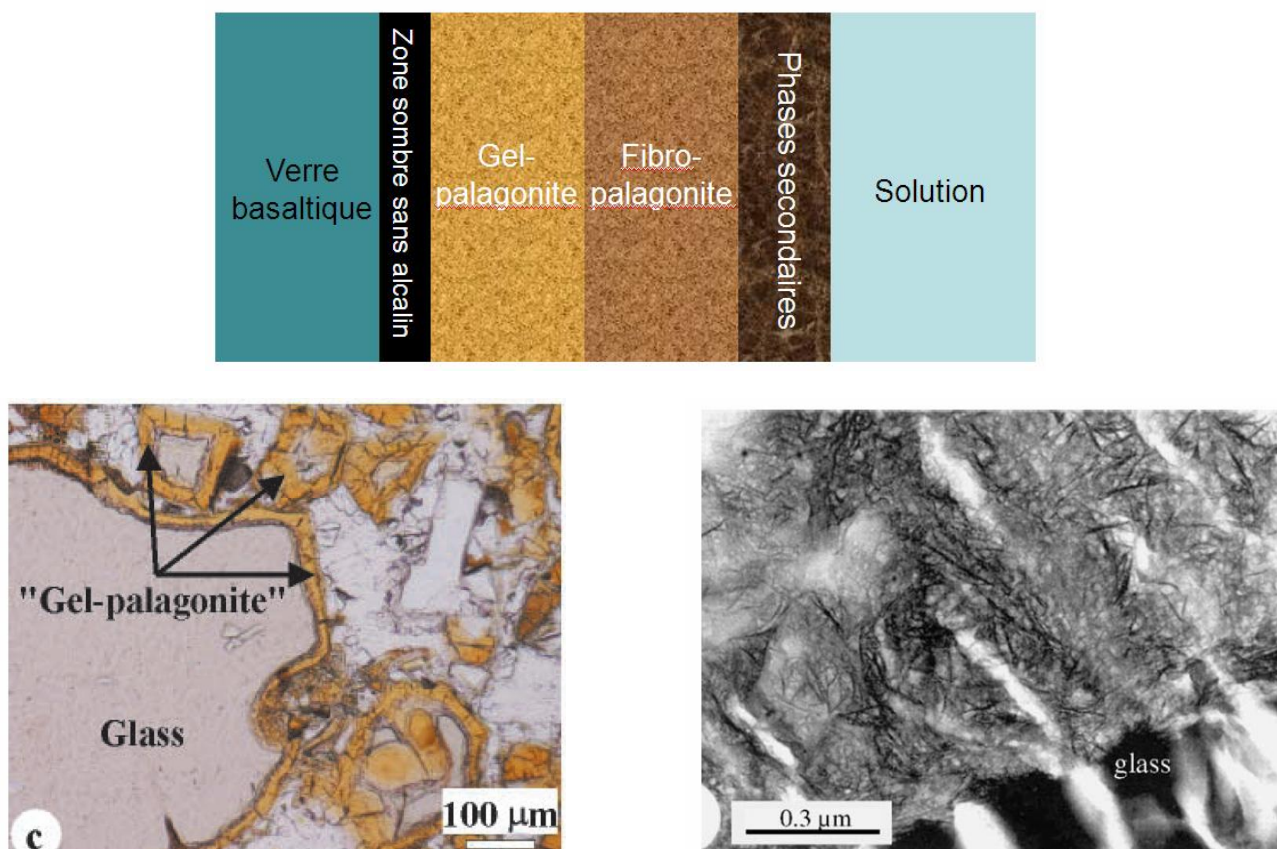


Figure 17 : Faciès d'altération du verre basaltique : schéma, photographie optique (Stroncik et Schmincke, 02) et image MET (Crovisier, 03)

La pellicule d'altération qui se forme à la surface des verres basaltiques sous l'action de l'eau est appelée palagonite. Initialement, ce terme a été employé par Von Waltershausen en 1845 pour décrire la couche transparente de teinte jaune-orangée (cf. Figure 17), rencontrée sur des verres basaltiques altérés provenant de Palagonia, une région des monts Hybléens en Sicile. Mais les investigations microscopiques ont rapidement révélé que la palagonite regroupait en fait plusieurs produits d'altération. Peacock (1926) distingue ainsi deux variétés de palagonites, le gel-palagonite et la fibro-palagonite.

#### Zone sombre sans alcalin

Certains auteurs notent la présence d'une zone à l'interface entre le verre sain et la palagonite qui apparaît sombre en lumière polarisée (Morgeinstein et Riley, 74 ; Staudigel et Hart, 83). Cette couche a souvent une forme dendritique dont les branches pénètrent dans le verre basaltique sur une épaisseur maximale de 50  $\mu\text{m}$  (Zhou et Fyfe, 89). Du fait de sa similitude avec le verre, elle n'est souvent pas considérée comme une unité minéralogique distincte.

Peu d'analyses de composition ont été réalisées en raison de sa finesse. Luo et Ebert (98) remarquent cependant une déplétion en alcalins dans cette zone (qui mesure dans ce cas 0,1  $\mu\text{m}$ ) alors que les teneurs en silicium et aluminium ne subissent aucune variation.

Pour cette raison, on peut assimiler cette zone à une couche de verre hydraté similaire à celle des verres nucléaires et résultant d'un mécanisme d'échange ionique. Celle-ci est plus développée que dans le cas des verres nucléaires (ce qui explique qu'elle soit plus souvent observée sur les verres basaltiques) mais son épaisseur reste faible par rapport à celle de la palagonite. L'hydrolyse est donc le mécanisme prédominant pour ces deux types de verres.

#### Gel-palagonite

Cette zone, amorphe ou faiblement cristallisée, est séparée du verre (sain ou hydraté) par une délimitation nette parfois même assortie de crevasses. Sa composition chimique dépend largement des conditions d'altération telle que la température, la composition et l'intensité des flux altérants ainsi que des durées d'altération. Elle fluctue donc d'un échantillon à l'autre mais elle est toujours caractérisée par une forte teneur en  $\text{H}_2\text{O}$  (Hay et Iijima, 68 ; Byers, 86 ; Jercinovic et al., 90).

Même si ce gel n'est pas formé par les mêmes mécanismes que le gel des verres nucléaire (certainement par précipitation et non pas par condensation), il s'agit aussi d'une couche silicatée hydratée qui résulte de l'hydrolyse du réseau vitreux.

On peut cependant s'interroger sur le caractère isovolumique de la formation de palagonite. En l'absence d'éléments réticulents dans le verre, il est difficile de savoir si le volume du gel formé est identique à celui du verre altéré. Certaines études (Hay et Iijima, 68 ; Furnes, 84 ; Jercinovic et al., 90) sur la structure de la palagonite dans des fissures tendent à prouver la conservation des volumes mais les conclusions de Crovisier (89b) à partir d'expérimentations en laboratoire sont contradictoires. Cette question est primordiale pour pouvoir déterminer des cinétiques apparentes sur le long terme.

#### Fibro-palagonite

La palagonite fibreuse est une zone intermédiaire entre le gel et les phases secondaires. Il s'agit en fait de l'évolution du gel-palagonite pour des altérations très avancées de sorte que la délimitation entre les deux zones est parfois difficile. Les phases cristallisées identifiées correspondant principalement à des phyllosilicates de type smectite (Jakobsson et Moore, 86). Cette transformation du gel n'est pas rencontrée pour les verres nucléaires dont la composition et la structure du gel ne permettent pas cette cristallisation. La présence de cette zone constitue une différence majeure entre ces deux verres.

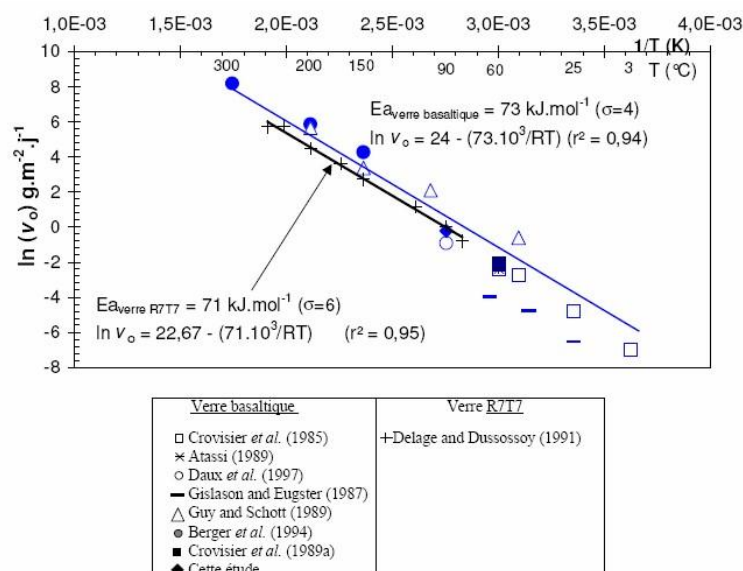
#### Phases secondaires

Les phases cristallisées observées ne sont pas uniquement la conséquence de la transformation de la palagonite. Certains minéraux précipitent aussi indépendamment du gel et sont de nature similaire à ceux rencontrés dans les faciès d'altération des verres nucléaires. Il s'agit généralement de phyllosilicates de type smectite (montmorillonite, saponite, nontronite), kaolinite, illite ou chlorite qui apparaissent dès le début de l'altération (Byers et al., 86 ; Jercinovic et al., 90 ; Jercinovic et Ewing, 87). Des zéolites (chabazite, phillipsite, analcime...) sont aussi observées dans un deuxième temps (Hay et Iijima, 68 ; Le Gal, 99). Selon l'environnement d'altération, d'autres minéraux peuvent se développer comme des oxydes de fer et d'aluminium (goethite, gibbsite), des carbonates et sulfates de calcium (calcite, aragonite, gypse)...

En plus d'une phénoménologie proche, les études de lixiviation en laboratoire ont permis de valider ces analogues d'un point de vue cinétique.

La détermination de la vitesse initiale de dissolution a fait l'objet de nombreuses études pour une gamme étendue de température (3-300°C) et de pH (1-11). A partir de ces données, Techer et al. (00) montre que le  $V_0$  des verres basaltiques est du même ordre de grandeur que

celui du R7T7 et qu'il est soumis à une même dépendance en température (selon une loi d'Arrhenius). L'énergie d'activation déterminée par cette étude est proche du verre nucléaire (71 kJ/mol pour 73 kJ/mol). Dans les premiers temps de l'altération, les mécanismes et les cinétiques sont donc comparables pour ces deux verres (cf. Figure 18).



**Figure 18 : Vitesse initiale de dissolution en fonction de la température pour des verres basaltiques et nucléaires (d'après Techer, 99)**

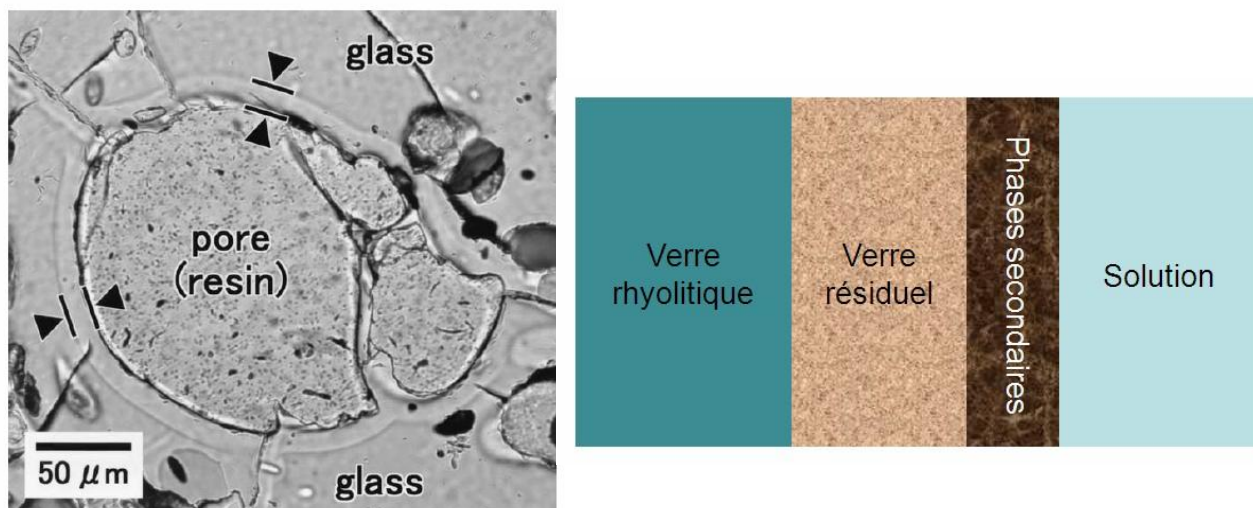
En outre, une chute de la vitesse d'altération est aussi observée en milieu confiné et à fort rapport S/V. Celle-ci a pu être corrélée à un effet de saturation de la solution vis-à-vis de la silice dissoute qui explique une diminution de deux ordres de grandeur à 90°C (Techer, 99 ; Daux, 97). Mais, tout comme pour le verre nucléaire, l'affinité réactionnelle ne suffit pas à rendre compte de l'ampleur de cette chute. C'est pourquoi les propriétés protectrices de la pellicule d'altération ont été étudiées par des expériences en laboratoire (Techer, 99) et le rôle de barrière diffusive a pu être mis en évidence.

### Les verres rhyolitiques

Les verres rhyolitiques ont été beaucoup moins étudiés que les verres basaltiques. En effet, en raison de leur forte teneur en silice (>66%) et de leur faible teneur en alcalins, ces verres acides sont très résistants et les épaisseurs d'altération faibles. Abdelouas (96) mesure par exemple des épaisseurs moyennes d'altération de 0,05 µm après 1000 ans dans les saumures d'Uyuni à une température de 10°C. Afin d'accélérer les cinétiques d'altération, beaucoup d'études ont porté sur l'altération de ces verres en milieu plus agressif, par exemple en

conditions hydrothermales ou par contact avec un fluide altérant acide (Dickin, 81, Karkhanis, 80, Ylagan, 96, Hamasaki, 03).

Comme le montre la Figure 19, le faciès d'altération de ces verres peut souvent se résumer à la présence d'une couche de verre résiduel et une zone de phases secondaires cristallisées (lorsque le processus d'altération est suffisamment avancé).



**Figure 19 : Faciès d'altération du verre rhyolitique : image MEB (Yokoyama, 02) et schéma**

Le **verre résiduel** est une phase aluminosilicatée appauvrie en alcalins et qui retient partiellement les alcalino-terreux comme le calcium (Magonthier et al., 92). Cette pellicule est aussi fortement hydratée (Friedman et Smith, 60).

L'examen de la répartition des éléments lourds (Al, Fe, Ti) suggère une réorganisation de la structure du réseau vitreux dans cette zone, conséquence de mécanismes de diffusion ionique et de co-précipitation in situ (Magonthier et al., 92). Ce processus avait déjà été proposé par White et Claassen (80) à partir de résultats expérimentaux, notamment grâce au suivi de l'évolution des concentrations des éléments en solution lors de lixiviations. Selon les expériences en laboratoire, la dissolution sélective résultant du seul mécanisme d'interdiffusion ne perdure que quelques jours à basse température ( $< 90^{\circ}\text{C}$ ). Pour des temps d'altération plus long ou pour des températures plus élevées, une dissociation du réseau silicaté en surface se produit.

La durabilité des verres rhyolitiques étant importante, les **phases secondaires** sont moins abondantes que pour les verres basaltiques. Elles le sont d'autant moins que les températures d'altération sont faibles. Ainsi pour des températures inférieures à  $100^{\circ}\text{C}$ , leur formation

nécessite des durées d'altération très longues ou des conditions plus corrosives. On rencontre alors des aluminosilicates et des hydroxydes (Magonthier et al., 92) et plus tardivement des smectites (Kawano et al., 93). En conditions hydrothermales, des argiles de type smectite, illite et des zéolites (analcime, clinoptilolite, phillipsite . . .) se développent. Par ailleurs, Abdelouas (96) a constaté la formation de phases secondaires communes de type hydrotalcite pour des verres d'obsidienne, SON68 et basaltique altérés à 190°C dans une saumure  $MgCl_2$ .

Tout comme les verres basaltiques, il semble que la phénoménologie des verres rhyolitiques soit proche des verres nucléaires mais leur altérabilité étant beaucoup moins importante que pour ces derniers, l'étude de l'évolution des cinétiques d'altération est beaucoup moins développée que pour les verres basaltiques.

### Les verres archéologiques

Les verres archéologiques sont étudiés depuis moins longtemps que les verres naturels mais avec le développement des modèles géochimiques qui requiert **une connaissance précise du milieu d'altération**, ceux-ci suscitent un intérêt croissant. Différentes catégories de verres ont été envisagées correspondant à des conditions d'altération différentes : les verres enfouis dans le sol qui s'altèrent au contact des eaux qui s'y infiltrent, les verres immergés en milieu marin (en présence ou non de sédiments) et les verres historiques tels que les vitraux qui sont exposés aux intempéries.

Pour cette dernière catégorie, les variations climatiques qui imposent des changements des conditions d'altération (intensité et composition du flux d'altération, température...) rendent difficile la compréhension des mécanismes d'altération (Sterpenich, 98) ainsi que la détermination des durées effectives de contact avec les fluides altérants (l'âge de l'objet n'est pas équivalent au temps d'altération).

Dans le cas de verres enfouis dans le sol (Silvestri et al., 05 ; Bertoncello et al., 02 ; Macquet et Thomassin, 92), une structure lamellaire est souvent observée qui résulte potentiellement de variations climatiques mais aussi d'une ségrégation progressive des éléments pour former des phases secondaires. Malgré la diversité des faciès, on peut souvent distinguer une zone de gel de silice hydraté riche en aluminium dont les teneurs en alcalins sont plus faibles que le verre sain, des phosphates ou des carbonates de calcium et enfin des phases à base d'éléments lourds provenant du milieu extérieur comme le manganèse.

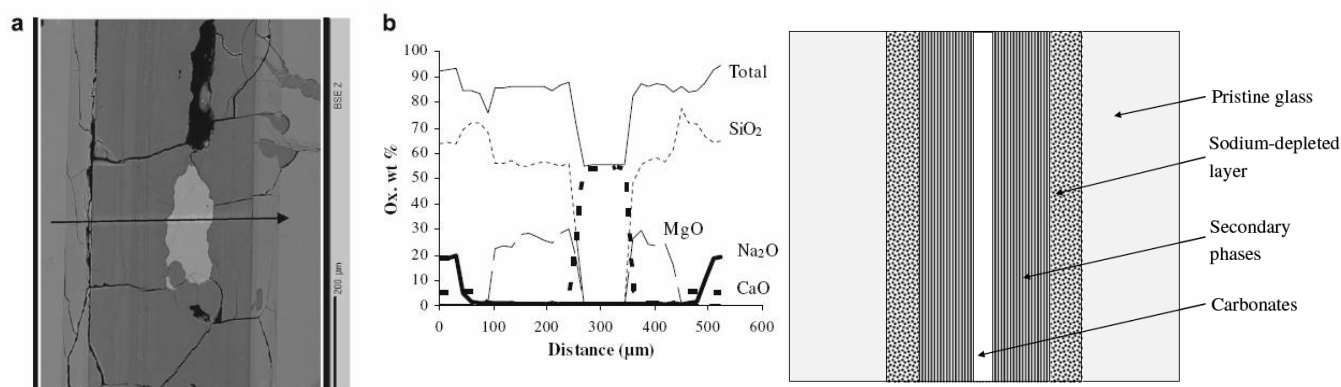


Les verres altérés en milieu marin ont fait l'objet de nombreuses études notamment grâce à la découverte d'objets ou de blocs de verre dans des épaves datant de l'époque romaine. Ils présentent l'avantage d'avoir été altérés de façon continue dans un milieu stable.

Les échantillons de verre qui proviennent du bateau Julia Felix ayant sombré au large du Grado (Italie) ont permis de caractériser les faciès d'altération de verres silico-sodo-calciques altérés pendant 1800 ans en eau de mer (Dal Bianco et al., 04 ; Barbana et al., 04 ; Silvestri et al., 05). Ces verres présentent des épaisseurs d'altération importantes (jusqu'à environ 1 mm) et les faciès sont assez similaires à ceux observés dans les sols : un gel alumino-silicaté et pauvre en sodium se développe au contact du verre sain et une couche de produits d'altération se forme en contact avec la solution. Dans ce cas-ci, cette couche est constituée de lamelles mal cristallisées, et riches en Si, Al, Fe, Mg et K. Entre ces lamelles, des cristaux de calcite et de pyrite sont parfois observés.

Tous les travaux précédemment cités apportent des informations sur les mécanismes d'altération mais ces verres ont rarement été étudiés dans le cadre de l'analogie avec les verres nucléaires. Seule l'étude menée par Verney-Carron (08a/10) sur un bloc de verre romain découvert au large de l'île des Embiez a été suffisamment approfondie pour permettre d'établir cette analogie. La phénoménologie a été examinée grâce à la caractérisation des fissures du bloc archéologique et les cinétiques d'altération dans les premiers stades ont été étudiées par des expériences d'altération accélérées en laboratoire.

Les faciès d'altération de ce verre sodo-calcique varient selon l'ouverture des fissures mais, comme le présente la Figure 20, il peut globalement être décrit par trois zones : une couche pauvre en sodium, une zone de phase secondaire de type smectite (compatible avec de la stevensite) et des carbonates de calcium (sa présence n'est pas systématique).



**Figure 20 : Faciès d'altération dans une fissure d'un verre sodo-calcique altéré 1800 ans en eau de mer : image MEB, profil EDS et schéma (d'après Verney-Carron, 08b)**



Les études en laboratoire ont montré que du point de vue de la vitesse initiale, ce verre archéologique se comportait de manière très similaire aux verres nucléaires. Ainsi les paramètres tels que l'énergie d'activation ( $E_{a_{\text{archéo}}} = 76,5 \text{ kJ/mol}$  /  $E_{a_{\text{SON68}}} = 71 \text{ kJ/mol}$ ), la dépendance au pH et les  $V_0$  pour un pH et une température donnée (à 90°C en eau pure,  $V_{0_{\text{archéo}}} = 0,29 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  /  $V_{0_{\text{SON68}}} = 0,43 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) sont comparables. En statique, il existe aussi une chute de vitesse du même ordre de grandeur que celle du SON68. Si beaucoup de paramètres sont proches, des différences sont aussi visibles : par exemple, bien que les mécanismes impliqués soient les mêmes (interdiffusion/hydrolyse), la part de l'interdiffusion est plus importante pour le verre archéologique.

Malgré ces différences, l'ensemble des analyses (nature des phases secondaires, mécanismes et paramètres cinétiques) suggère qu'il s'agit d'un bon analogue des verres nucléaires.

### **b) L'apport des analogues sur le long terme**

Il existe deux façons d'obtenir des informations concernant les cinétiques d'altération sur le long terme à partir de l'étude des analogues naturels et archéologiques.

#### **Détermination des vitesses apparentes d'altération**

La méthode la plus simple consiste à comparer les vitesses apparentes, estimées à partir des épaisseurs d'altération des verres anciens, aux vitesses de dissolution initiale déterminées expérimentalement (ou recalculées par une loi d'Arrhenius à la température voulue). Cela revient à considérer un modèle simplifié où la vitesse d'altération est constante et maximale et à le comparer à la réalité. Ainsi on peut mettre en évidence l'existence d'une chute de vitesse au cours du temps et donc vérifier la pertinence d'un modèle avec différents régimes d'altération.

Une telle comparaison suppose néanmoins plusieurs conditions :

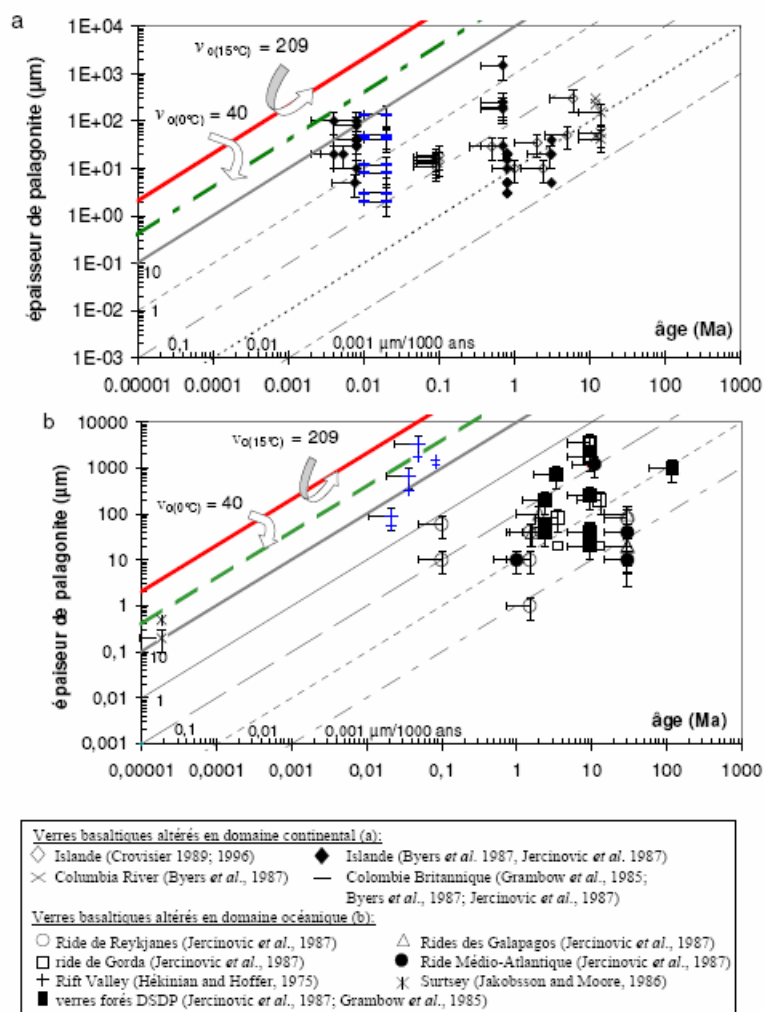
- Il faut connaître précisément la durée d'altération. Pour cela, il est nécessaire que le verre s'altère de manière ininterrompue depuis sa formation (pour les verres naturels) ou depuis son abandon (pour les verres archéologiques). Dans le cas de fissures, cela présume une absence de colmatage par des matériaux imperméables à l'eau comme la cimentation calcique. Ainsi, l'âge du verre naturel ou la date de dépôt du verre

archéologique permet d'estimer la durée d'altération (en supposant que les incertitudes liées à la datation ne sont pas trop importantes).

- Les conditions d'altération doivent être stables dans le temps, sans quoi des variations importantes (et impossible à évaluer) des cinétiques d'altération pourraient s'être produites.
- La formation du gel doit être isovolumique. Les transformations doivent s'effectuer à volume constant pour pouvoir évaluer les quantités de verre altéré.

Comme le montre la Figure 21, les verres étudiés ont des durées d'altération très variées pouvant aller jusqu'au million d'années donnant ainsi un aperçu des cinétiques pour différents stade de l'altération. L'intercomparaison de ces données (notamment dans les travaux de Techer, 99) permet d'effectuer plusieurs constats :

- Les valeurs des cinétiques apparentes d'altération s'étendent sur une large gamme allant de  $10^{-3}$  à  $50 \mu\text{m}/1000 \text{ ans}$ . D'une manière générale, ces valeurs sont toutefois faibles et reflètent la durabilité chimique de ce matériau.
- Les vitesses semblent diminuer au cours du temps ; en règle générale, elles sont d'autant plus faibles que la durée d'altération est longue. Par exemple, les échantillons les plus jeunes de Rift Valley ou de Surtsey présentent des vitesses élevées (de l'ordre de  $10 \mu\text{m}/1000 \text{ ans}$ ) tandis que les verres de plus d'un million d'années affichent des vitesses d'environ  $10^{-3} \mu\text{m}/1000 \text{ ans}$ .



**Figure 21 : Comparaison des vitesses d'altération apparentes de verres basaltiques estimées à partir des épaisseurs d'altération et des  $V_0$  calculées à 0 et 15°C (d'après Techer, 99)**

Les cas où les verres continuent de s'altérer en vitesse initiale sur le long terme sont rares (cf. Figure 21). Il s'agit de verres de moins de 10 000 ans altérés en milieu très dilué (domaine océanique dans le cas des échantillons de Rift Valley/Surtsey) ou fortement renouvelé (pour certains verres d'Islande en milieu continental). Pourtant dans les mêmes conditions, des échantillons plus âgés tendent à s'altérer plus lentement. Si ces données sont fiables et représentatives de l'ensemble des verres silicatés, alors on peut émettre l'hypothèse que la pellicule d'altération finit par développer des propriétés protectrices en dépit de conditions d'altération peu propices. Un modèle simple d'altération en vitesse initiale ne permet donc pas de rendre compte du comportement à long terme des verres silicatés.

## Les modèles géochimiques

Dans le cas où les paramètres cinétiques de l'analogue étudié sont bien renseignés (connaissance du  $V_0$ ,  $E_a$ , dépendance au pH, coefficient de diffusion...), il est possible de tester la validité des modèles géochimiques (cf. paragraphe I.B.2.c) sur ces verres anciens. Ceci repose sur l'idée que ces modèles, moyennant certaines adaptations, peuvent rendre compte de l'altération de tout verre silicaté. La comparaison des résultats de la modélisation avec les faciès d'altération des objets archéologiques doit permettre de vérifier la pertinence des hypothèses de construction du modèle.

Cet exercice difficile est rarement mené en raison des nombreuses données nécessaires et de la difficulté d'adaptation des modèles développés pour des verres de nature différente. Les codes sont plus souvent utilisés pour tester des hypothèses sur les mécanismes d'altération des verres anciens. Ainsi Techer (99) calcule, grâce au code PREDIVER, les vitesses d'altération selon différents coefficients de diffusion (caractéristiques d'un gel protecteur ou non) afin de comprendre le rôle de la pellicule d'altération. Ayant obtenu une vitesse apparente comprise entre les vitesses calculées par le codes, elle conclut quant à un caractère protecteur du gel. Grambow (85) compare les phases caractérisées sur les verres basaltiques et les phases proposées par les codes géochimiques pour tenter de comprendre les conditions favorables à leur précipitation.

La modélisation complète des processus d'altération d'un verre romain sodo-calcique a été effectuée par Verney-Carron (08a/10) en utilisant le code HYTEC. Le modèle mis en place pour rendre compte de l'altération considère un processus en trois étapes (formation d'une couche hydratée par interdiffusion, dissolution selon une cinétique basée sur une loi d'affinité, précipitation de phases secondaires si la saturation est atteinte). Les résultats des simulations sur plus de 1800 ans montrent un bon accord avec les observations sur le bloc archéologique aussi bien du point de vue de la nature des produits d'altération que des épaisseurs d'altération. Le modèle a aussi permis une meilleure compréhension des phénomènes de couplages entre chimie et transport au sein de fissures notamment grâce aux essais de modélisation selon des tailles d'ouvertures de fissures différentes.

## C. L'influence de l'environnement sur l'altération du verre : le cas du fer

Comme il l'a été précédemment évoqué, le concept du stockage des déchets nucléaires prévoit de mettre en contact différents matériaux qui peuvent interagir lors de leur altération par l'eau. Si on considère l'altération du verre, celle-ci va ainsi être soumise à l'influence de son environnement à savoir le fer des enveloppes métalliques et l'argile du milieu géologique. Ces matériaux peuvent contribuer à modifier les mécanismes et les cinétiques d'altération décrites dans la partie B.

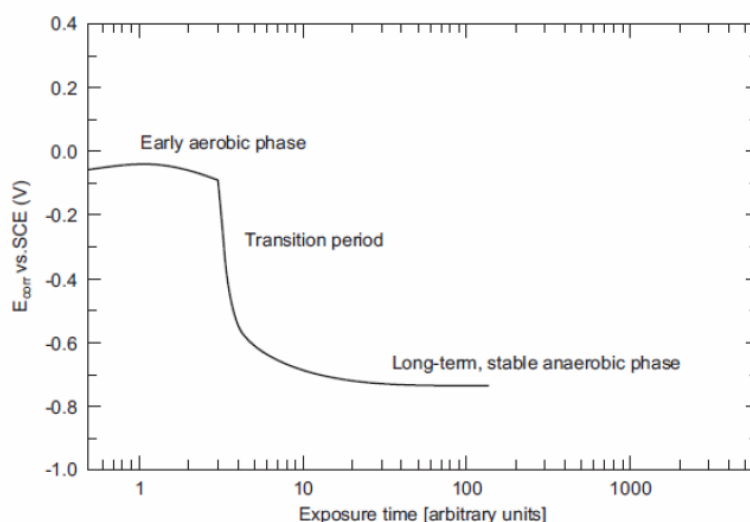
L'influence de matériaux argileux sur l'altération du verre a été beaucoup étudiée, sur le court terme par une approche expérimentale (Godon, 88 ; Lanza et Ronsecco, 82 ; Godon et Vernaz, 90 ; Van Iseghem et al., 92) mais aussi sur le long terme par l'étude d'analogues altérés au contact d'argile (Techer, 01a ; Kamei et al., 00). L'analyse de l'influence du fer est à ce jour beaucoup moins approfondie.

### **1. La corrosion du fer en milieu aqueux**

L'altération du verre n'est possible que si l'eau (ou la vapeur d'eau) pénètre jusqu'à lui. Les enveloppes métalliques seront donc partiellement corrodées avant que le verre ne le soit. Les mécanismes de l'altération du fer et les principaux produits de corrosion vont être décrits ci-dessous.

#### **a) Les conditions d'altération**

Après la mise en place des colis dans le lieu de stockage, l'altération du système va, dans une première phase, se produire en conditions oxydantes. Mais le milieu devrait rapidement évoluer vers des conditions réductrices notamment grâce à la consommation de l'oxygène restant par une activité microbiologique et par les processus de corrosion. L'ANDRA prévoit que cette période de transition ne dure que quelques années. L'essentiel de la corrosion doit donc en théorie se dérouler en condition anoxiques.



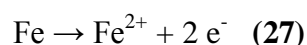
**Figure 22 : Evolution des conditions d'enfouissement en fonction du temps (d'après King, 08)**

### b) Les réactions

Le milieu se sature aussi rapidement en eau (cf. paragraphe I.A.5). La corrosion du fer prédominante est donc une corrosion aqueuse en milieu anoxique.

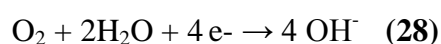
La corrosion du fer en milieu aqueux met en jeu deux réactions d'oxydo-réduction conjointement :

- Une réaction anodique qui correspond à l'oxydation du fer :

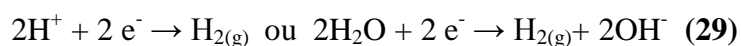


- Une réaction cathodique (ou réaction de réduction) qui dépend des conditions d'altération (présence d'oxygène et valeur du pH).

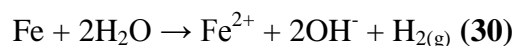
Lors des premiers temps du stockage, la réduction de l'oxygène prévaut :



Une fois cet oxygène consommé, la réaction fait alors intervenir d'autres oxydants qui varient selon la valeur du pH (le proton en milieu acide et l'eau en milieu basique) :



Ainsi, en milieu anoxique, la corrosion du fer se poursuit grâce à la réduction de l'eau et produit de l'hydrogène gazeux. L'équation globale de la corrosion du fer par l'eau peut alors s'écrire :



Dans le cas le plus simple, cette réaction donne lieu à la précipitation d'hydroxydes ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  :  $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_{2(\text{g})}$  (31)

Mais cette situation est peu fréquente car il se produit souvent des interactions avec d'autres espèces du milieu. La nature des phases formées est ainsi influencée par des paramètres environnementaux (composition des solutions d'altération et température).

En considérant les équilibres thermodynamiques entre le métal et la solution aqueuse, il est possible de prévoir les domaines d'existence ou de prédominance des différentes espèces selon le pH et le potentiel redox grâce aux diagrammes de Pourbaix. Ces diagrammes potentiel-pH vont ainsi indiquer le domaine d'immunité du fer (lorsque le métal est stable), de passivation (précipitation d'oxydes ou d'hydroxydes à la surface du métal) et de corrosion (prédominance des espèces aqueuses ions métalliques et espèces complexées).

Un tel diagramme est calculé pour un système donné, c'est-à-dire en définissant la température et les concentrations des espèces en solution. On peut ainsi tenir compte de l'environnement et voir l'influence de ces paramètres sur la stabilité des différentes formes que peut prendre le fer. Ceci est illustré par la Figure 23 qui présente deux diagrammes de Pourbaix pour un système Fe-H<sub>2</sub>O et Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 25°C (Turgoose, 82).

Le diagramme du système Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O est réalisé pour une pression partielle en gaz carbonique de 10<sup>-2</sup> atm (ordre de grandeur communément obtenu pour des eaux souterraines). Sur ces deux diagrammes, les domaines de stabilité des espèces sont représentés par des lignes marrons continues pour une activité en fer de 1 et en pointillé pour une activité en fer de 10<sup>-6</sup>.

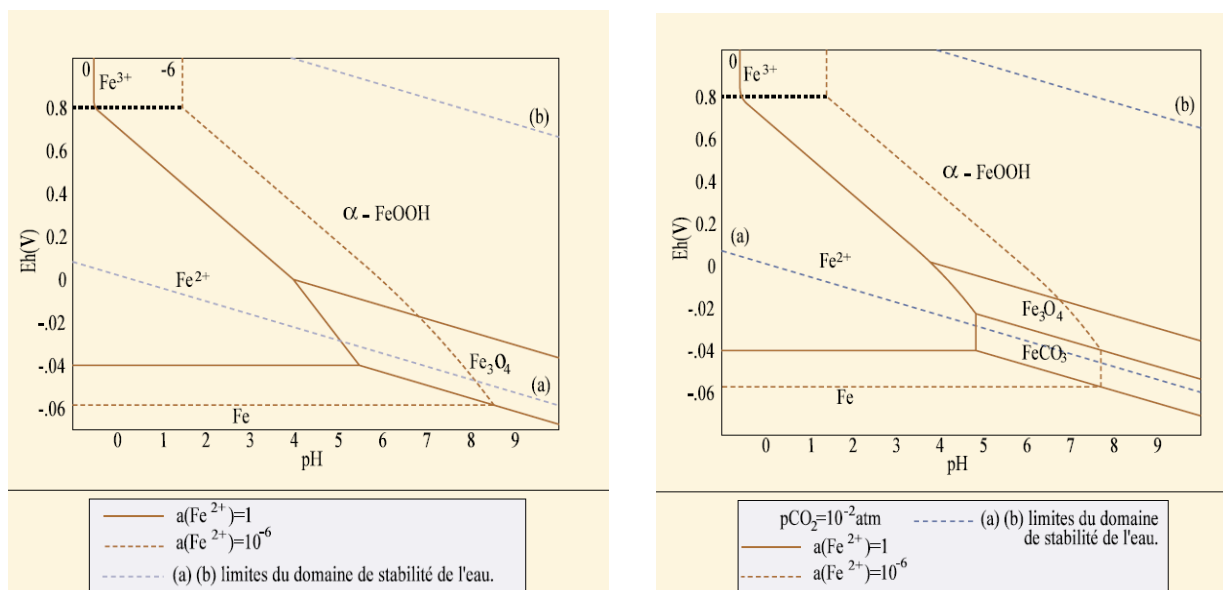
Le domaine de stabilité de l'eau est aussi tracé. Il correspond à l'espace défini par deux droites, représentant la réduction (ligne a) et l'oxydation de l'eau (ligne b) :

Ligne a :  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  avec  $E = -0,059 \text{ pH}$

Ligne b :  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  avec  $E = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$

Le domaine d'immunité du fer se trouve en dehors du domaine d'immunité de l'eau ce qui explique que celui-ci se corrode en milieu aqueux. En milieu carbonaté, on constate

l'existence de nouvelles espèces, les carbonates de fer, qui n'étaient pas présentes dans le système simple Fe-H<sub>2</sub>O. La phase précipitée FeCO<sub>3</sub> prédomine pour des conditions réductrices et des milieux basiques, neutres ou légèrement acides.



**Figure 23 : Diagrammes de Pourbaix pour un système Fe-H<sub>2</sub>O et Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 25°C (d'après Turgoose, 82)**

Cependant ces diagrammes sont construits à partir de relations thermodynamiques et ne tiennent donc pas compte des cinétiques des différentes réactions. Ainsi certaines espèces représentées dans ce diagramme peuvent ne pas apparaître, une approche expérimentale est donc nécessaire pour vérifier leur existence.

### c) Les produits de corrosion

Les différents produits d'altération susceptibles d'être rencontrés lors de la corrosion du fer sont décrits dans ce paragraphe. Bien que la phase anoxique soit majoritaire dans le concept du stockage géologique, l'altération durant la période oxydante avant la transition devrait aussi donner lieu à des produits de corrosion. Les composés obtenus en milieu oxydant vont donc aussi être présentés.

Différentes catégories de produits de corrosion peuvent se former lors de la corrosion du fer. Il s'agit principalement : d'oxydes, d'hydroxydes, d'oxy-hydroxydes, de carbonates, de sulfures et de phosphates de fer. Les phases constituées de fer ferrique (Fe<sup>3+</sup>) précipitent



essentiellement en milieu aéré tandis que les phases ferreuses ( $\text{Fe}^{2+}$ ) se forment plutôt en milieu anoxique.

### Les oxydes

Parmi les oxydes composés uniquement de fer et d'oxygène, seule la wüstite ( $\text{FeO}$ ) est composée de fer de valence 2+. Cependant celle-ci ne se forme qu'à des températures supérieures à  $570^\circ\text{C}$  et ne devrait donc pas être rencontrée lors de la corrosion aqueuse des colis de stockage (Bénard, 62). Au degré d'oxydation 3+, deux composés polymorphes peuvent être observés : l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (coordination VI) et la maghémite  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (coordinations IV et VI). Il existe aussi un oxyde mixte de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  (en coordinations IV et VI), la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Cornell et Schwertmann, 03).

### Les hydroxydes

On connaît à ce jour deux types d'hydroxydes : l'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et l'hydroxyde ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (Misawa et al., 74). L'hydroxyde ferreux a une structure proche des rouilles vertes ; c'est un composé instable en présence d'oxygène et qui peut être considéré comme un intermédiaire réactionnel.

### Les oxy-hydroxydes

Quatre oxyhydroxydes de fer polymorphes peuvent être rencontrés : la goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ , l'akaganéite  $\beta\text{-FeOOH}$ , la lépidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$  et la feroxyhyte  $\delta\text{-FeOOH}$  qui sont tous au degré d'oxydation III et en coordination VI. Ces phases peuvent parfois incorporer des éléments (espèces ioniques ou molécules d'eau) par substitution ou insertion. On peut ainsi observer du chlore dans la structure de l'akaganéite (Reguer, 05).

La ferrihydrite, ayant communément la formule  $\text{Fe}_5\text{HO}_8, 9\text{H}_2\text{O}$ , est souvent considérée comme un oxyhydroxyde hydraté de formule  $\text{FeOOH}, n\text{H}_2\text{O}$  avec  $n = 1,4$ . Mais la structure de ces phases mal cristallisées est encore méconnue et il pourrait en fait s'agir d'oxydes hydratés de formule  $\text{Fe}_2\text{O}_3, m\text{H}_2\text{O}$ , avec  $m = 3,8$ .

On peut aussi citer dans cette catégorie les composés de type rouille verte. Ils correspondent à des intermédiaires réactionnels peu cristallisés et de degré d'oxydation intermédiaire entre +II et +III. Ceux-ci sont fréquemment observés lors d'études expérimentales en milieu anoxique (Refait et al., 98 ; Savoye et al., 01 ; Génin et al., 06) mais sont instables à l'air. En fonction du milieu d'altération, ils peuvent intégrer des cations (de type carbonate, sulfate...) dans leur structure.

L'influence de la composition de la solution altérante se traduit par la formation de phases spécifiques de type **carbonates, sulfates et phosphates**.

En milieu carbonaté, la sidérite  $\text{FeCO}_3$  est couramment identifiée notamment pour des objets corrodés en milieu naturel. Sa structure est très proche de la calcite  $\text{CaCO}_3$  ce qui explique l'existence de sidérite calciée pour laquelle un certain nombre d'atomes de calcium se substitue aux atomes de fer. Une substitution maximale de 20% d'atomes de fer a pu être constatée par Schlegel et al. (10) sur des échantillons de fer altérés en laboratoire à 90°C. Quelques études mettent en évidence l'existence d'un autre type de carbonate ferreux : un hydroxycarbonate de fer  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  nommé chukanovite (Erdös et Altorfer, 76 ; Rémazeilles et al., 09). Il a pu être observé en laboratoire, lors de la réduction de rouilles vertes par des bactéries (Ona-Nguema et al., 09) et pour des altérations en environnement naturel notamment sur des météorites (Pekov et al., 07), et sur des clous archéologiques (Saheb, 09).

En présence de soufre, les réactions sont souvent complexes et font intervenir différents intermédiaires réactionnels. En milieu réducteur, on peut retenir l'existence de la pyrite  $\text{FeS}_2$  et de la mackinawite  $\text{FeS}$  qui sont parfois le signe d'une activité microbiologique (Rémazeilles et al., 10).

Avec un milieu phosphaté, on peut citer la vivianite  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ou la strengite  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  déjà observées sur des objets archéologiques ferreux (selon David, 02). La vivianite est compatible avec une corrosion en milieu anoxique tandis que la strengite correspond probablement à une oxydation à l'air de la première phase.

	Phase	Formule chimique	Degré d'oxydation	Densité
	Fer	Fe	Fe <sup>0</sup>	7,9
<b>Oxydes de fer</b>	Wüstite	FeO	Fe <sup>2+</sup>	5,8
	Magnétite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	5,17 - 5,19
	Hématite	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup>	5,18 - 5,30
	Maghémite	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup>	4,87 - 4,9
<b>Hydroxydes de fer</b>	Hydroxyde ferreux	Fe(OH) <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	3,40
	Hydroxyde ferrique	Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup>	-
<b>Oxy-hydroxydes de fer</b>	Goethite	α-FeOOH	Fe <sup>3+</sup>	4,30
	Akaganéite	β -FeOOH	Fe <sup>3+</sup>	3,56
	Lépidocrocite	γ-FeOOH	Fe <sup>3+</sup>	3
	Feroxyhyte	δ-FeOOH	Fe <sup>3+</sup>	3,95-4,2
	Ferrihydrite	FeOOH, nH <sub>2</sub> O	Fe <sup>3+</sup>	3
	Rouille verte (I)	Fe <sub>3</sub> O <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub>	2Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	-
	Rouille verte (II)	Fe <sub>3</sub> O <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub>	2Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	-
<b>Carbonates de fer</b>	Sidérite	FeCO <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup>	3,5-4
	Chukanovite	Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup>	3,6
<b>Sulfures de fer</b>	Mackinawite	FeS	Fe <sup>2+</sup>	4,17
	Pyrite	FeS <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	4,95-5,10
<b>Phosphates de fer</b>	Vivianite	Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 8H <sub>2</sub> O	Fe <sup>2+</sup>	2,6-2,7
	Strengite	FePO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	Fe <sup>3+</sup>	2,87

**Tableau 4 : Principaux produits de corrosion du fer (d'après Saheb, 09)**

#### **d) La corrosion en milieu carbonaté et anoxique**

L'étude de la corrosion du fer en milieu carbonaté présente ici un double intérêt. Dans le cadre du stockage des déchets nucléaires, les carbonates sont présents dans l'argilite du callovo-Oxfordien sous forme de calcite, de dolomite ou de sidérite ; la dissolution de ces minéraux va donc imposer la présence d'ions carbonatés dans la solution altérante. En outre, le site de Glinet d'où proviennent les échantillons archéologiques étudiés dans cette thèse est aussi un milieu carbonaté.

De nombreuses études expérimentales ont été effectuées afin de comprendre la corrosion en milieu anoxique et carbonaté sur le court terme (Blengino et al., 95 ; Savoye et al., 01 ; Legrand et al., 00). Celles-ci ont conduit à une proposition des divers chemins réactionnels possibles selon la concentration en carbonates ( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} = 0,001$  à  $1 \text{ M}$ ). Dans les premiers instants, différents produits de corrosion peuvent se former comme les rouilles vertes ou, pour des teneurs en carbonates plus élevées, la sidérite. Cet état n'est souvent pas définitif : les rouilles vertes vont, par exemple, évoluer en magnétite ou en lépidocrocite. La prédominance de ces phases a été examinée en fonction des conditions d'altération (température, pH et concentration en carbonate) par Legrand et al. (00).

Dans le cadre du stockage géologique, de multiples expériences ont aussi été menées en laboratoire sur l'altération à  $90^\circ\text{C}$  d'échantillons de fer en présence d'argile de Bure (Bataillon et al., 01 ; Martin et al., 08 ; Hélie et al., 04). En plus de la sidérite calciée, un autre type de produit de corrosion est identifié. Il s'agit de la magnétite qui forme fréquemment une couche interne au contact du métal. En présence de bactéries sulfato-réductrices (El Hajj et al., 10), on identifie aussi des sulfures de fer lors de la corrosion de coupons d'acier en présence d'eau et d'argilite du Callovo-Oxfordien.

Pour avoir une idée de la corrosion en milieu anoxique et carbonaté sur le long terme, des objets archéologiques ferreux altérés en milieu naturel ont été analysés. Les rouilles vertes n'y sont jamais observées ce qui renforce l'idée qu'il ne s'agit que d'intermédiaires réactionnels. Les contextes environnementaux sont plus complexes qu'en laboratoire et les eaux de site peuvent aussi contenir d'autres éléments comme le soufre. Ainsi Fell et Williams (04) observent sur des objets datés entre le Ve et IIe siècle avant JC et provenant du site de Fiskerton (Royaume-Uni) aussi bien de la sidérite que de la greigite (de formule  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{S}_4$ ) ou encore de la calcite. Des coupons de fer modernes, enfouis sur ce site faiblement réducteur,

présentent dans les premiers temps des phases oxydées de type goethite. Après plus de deux ans d'altération, celles-ci se sont entièrement transformées en sidérite. Ceci semble suggérer une période de transition où le milieu évolue vers des conditions réductrices. A partir de là, la sidérite apparaît comme une phase majoritaire et qui perdure dans le temps.

L'importance de la sidérite a aussi été mise en évidence pour des têtes de lance en fer (200-500 après JC) issus du site de Nydam (Danemark). Ce site est un ancien lac sacrificiel. Aujourd'hui, il s'agit d'une tourbe, saturée en eau, et instrumentée par Matthiesen (03). Les mesures ont révélé le caractère anoxique et faiblement acide de ce milieu. La caractérisation des objets montre la prédominance de la sidérite, celle-ci pouvant contenir une faible teneur en divers éléments mineurs (Ca, P, Si, S, Al, Mg, Mn et Na).

Le site de Glinet, étudié dans cette thèse, a fait l'objet de nombreux travaux (Neff, 03 ; Véga, 04 ; Saheb, 09). Saheb (09/10) a notamment suivi une méthodologie proche de Matthiessen pour mesurer les paramètres environnementaux in situ. Le site, saturé en eau, semble retourner à des conditions réductrices après perturbation du milieu par les fouilles archéologiques. Par la suite, Saheb s'est intéressée à la corrosion de clous dans ces zones anoxiques. Plusieurs faciès d'altération ont pu être identifiés qui montrent tous la présence de sidérite, de chukanovite, de magnétite et de calcite, agencés de différentes façons. Ces phases sont donc susceptibles d'être rencontrées sur les objets provenant de ce site.

## **2. L'influence du fer sur le court terme : l'altération des systèmes verre/fer en laboratoire**

La corrosion des enveloppes métalliques notamment celle du surconteneur (en acier faiblement allié) va se traduire par la présence d'espèces précipitées comme la sidérite ou la magnétite ou d'espèces en solution comme des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'environnement direct du verre. Afin de simuler les conséquences de l'altération du fer sur celle du verre, différents types d'expérimentations ont été réalisés. Certaines études ont recourt à des expériences intégrales qui rendent compte de l'ensemble du système par la mise en présence de verre et de fer (McVay et Buckwalter, 83 ; De Combarieu, 07/11 ; Rebiscoul et al., rapport interne CEA). Mais l'influence des différentes espèces peut aussi être découplée en employant soit des phases minérales simulant des produits de corrosion (Inagaki et al., 96 ; Bart et al., 87 ; Rebiscoul et al., rapport interne CEA) soit des ajouts de  $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$  (Pan et al., 03).

Toutes ces études, menées dans le cadre du stockage des déchets nucléaires, ont révélé une augmentation de l'altération du verre nucléaire en présence de fer quelle que soit la forme sous laquelle il a été introduit. Deux principaux mécanismes sont envisagés pour expliquer cette augmentation : la sorption du silicium sur les sites de surfaces des produits de corrosion et la formation de silicates de fer. Tous deux impliquent la consommation d'une partie des éléments du verre dissous en solution ce qui a pour conséquence de retarder l'effet de saturation conduisant normalement à la chute de la vitesse d'altération. Ainsi la présence de fer n'influe pas sur la valeur de  $V_0$  ; l'altération accrue du verre provient du maintien d'une vitesse d'altération élevée pendant une durée plus importante qu'en son absence.

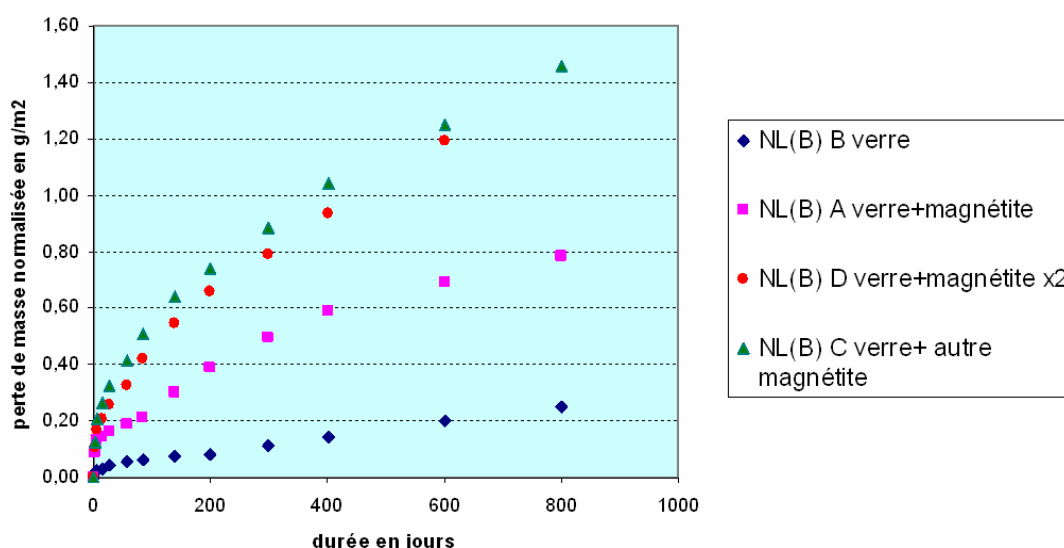
### **a) La sorption du silicium**

Cet effet a pu être mis en évidence dans le cas de lixiviation du verre en présence de phases minérales à base de fer simulant les produits de corrosion. Pour ces expériences, les auteurs utilisent principalement de la magnétite (Rebiscoul et al., rapport interne CEA ; Grambow et al., 87a/87b ; Bart et al., 87) qui a longtemps été considérée comme le principal produit de corrosion probable dans les conditions de stockage géologique (McKinley, 85 ; Grauer, 84) ou de la goethite pour simuler une corrosion en milieu oxydant (Bart et al., 87 ; Grambow et al., 87a/87b).

Beaucoup de produits de corrosion sont connus pour avoir une certaine capacité de sorption du silicium comme la goethite et la magnétite mais aussi la sidérite (Philipini et al., 06). En présence de ces composés, le silicium se fixe sur les sites de surface de ces derniers. Dans une

moindre mesure, la sorption peut aussi concerner d'autres éléments. Ainsi l'analyse post-mortem de la magnétite par Rebiscoul et al. (rapport interne CEA) montrent la présence d'une petite quantité de B, Ca, Mg, Mo. Cette sorption est partiellement réversible. En effet seul un tiers du silicium sorbé sur la magnétite a effectivement pu être relâché lors d'une remise en eau pure de ces produits de corrosion (Rebiscoul et al., rapport interne CEA).

La capacité de sorption va dépendre du nombre de sites de surface : ainsi plus la quantité de produits de corrosion ou sa surface spécifique est grande, plus cette capacité est importante et plus le temps nécessaire pour atteindre la saturation en solution sera important (Grambow, 87a/87b ; Rebiscoul et al., rapport interne CEA). C'est ce que l'on peut constater sur la Figure 24; dans tous les cas, la présence de magnétite augmente l'altération du verre mais le relâchement d'espèces en solution est deux fois plus important lorsque la quantité de magnétite est doublée (en rouge). De même, les quantités d'éléments relâchés sont plus fortes pour une magnétite ayant une surface spécifique plus développée (en vert).



**Figure 24 : Evolution des pertes de masses normalisées en fonction du temps lors de la lixiviation du verre SON68 seul et avec de la magnétite (d'après Rebiscoul, rapport interne CEA)**

La présence de magnétite peut donc permettre de maintenir des vitesses d'altération élevées parfois proche du  $V_0$  si le nombre de sites de surface le permet.

Mais quelle que soit la quantité de sites de surface disponibles, leur nombre est limité et la vitesse finit par décroître une fois que tous les sites sont saturés. L'effet de sorption s'atténue dans le temps et semble donc influencer uniquement sur les premiers temps de l'altération.

En plus d'être limité dans le temps, ce mécanisme paraît aussi être limité par le transport. En effet, dans le cas d'expériences menées en colonne de diffusion, pour lesquelles une couche de grains de verre est en contact avec une couche de grains de magnétite, seuls les grains de verre situés à l'interface sont particulièrement affectés et leur contribution à l'altération globale est faible. Dans ces conditions, seul un mélange des poudres (qui évite la limitation par le transport) est susceptible d'augmenter l'altération globale de manière perceptible (Rebiscoul et al., rapport interne CEA).

L'importance de ce mécanisme dépend aussi des propriétés redox du milieu environnant. Ainsi, des études réalisées en milieu oxydant et réducteur révèlent que, bien qu'une augmentation de l'altération du verre soit visible dans les deux cas, celle-ci est plus importante en conditions oxydantes (Inagaki et al., 96).

Grambow et al. (87a) ont tenté de modéliser l'effet du fer en considérant uniquement un mécanisme de sorption monomoléculaire sur les particules de magnétite. Dans les premiers moments, les résultats de cette modélisation sont cohérents avec les expériences mais, sur de plus longues échelles, le modèle prévoit une chute de vitesse plus importante que celle observée expérimentalement. Grambow et al. (87b) envisagent plusieurs hypothèses permettant d'expliquer le maintien de l'altération comme une sorption de plusieurs couches de silicium à la surface des produits de corrosion ou la précipitation de silicate de fer.

#### **b) La formation de silicate de fer**

Sur le long terme, il semble donc que l'influence du fer se traduise par la précipitation de phases silicatées qui consomment le silicium et contrôlent ainsi la vitesse résiduelle. La plupart des auteurs suggère la formation de silicates de fer (Grambow et al., 87a/87b; Werme et al., 90 ; McVay et Buckwalter, 83). Seul Inagaki et al. (96) envisagent la précipitation de silice amorphe. Mais la formation de ces composés en présence de phases minérales simulant les produits de corrosion du fer reste souvent une hypothèse car ce phénomène est de faible ampleur à court terme et il est difficile de vérifier leur existence.

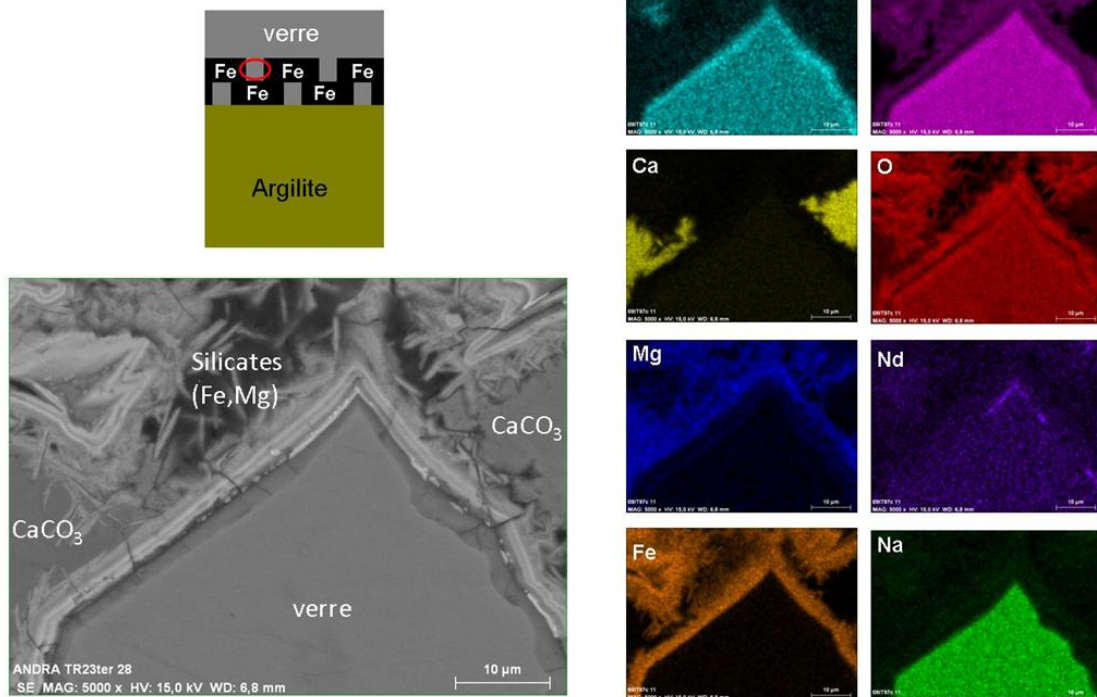
Il n'en est pas de même en présence de fer métallique où des silicates de fer peuvent être observés dès le début de l'altération. La littérature fait état de plusieurs études ayant constatées la présence de ces silicates de fer :

- McVay et Buckwalter (83) décèlent la présence d'un composé amorphe principalement composé de silicium et de fer, au moins en partie sous forme de colloïdes, après 28 jours d'altération à 90°C.



- Frugier et al. (07) observent la formation de silicates de fer en feuillet (de structure comparable à des phyllosilicates) à la surface des billes de métal et des grains de verre altérés à 90°C. La composition de cette phase par MEB-EDS indique, en plus du fer, de l'oxygène et du silicium, la présence d'éléments comme l'aluminium, le sodium et le calcium.
- Rebiscoul et al. (rapport interne CEA) notent l'existence de silicates de fer et de magnésium de structure lamellaire autour de certains grains de verre altérés en présence de fer à 50°C qui précipitent conjointement à de la calcite et des cristaux d'apatite de terres rares (cf. Figure 25).
- Enfin, De Combarieu et al. (11) décrivent une phase de phyllosilicates riche en fer dans le faciès d'altération d'une expérience intégrale mettant en contact du verre, du fer et de l'argile. Cependant ces phases apparaissent à l'emplacement de l'ancienne interface entre l'argile et le fer, une fois ce dernier entièrement corrodé après 18 mois à 90°C. Ces phyllosilicates seraient donc plutôt la conséquence de la transformation de l'argile plutôt que de l'altération du verre. Ils pourraient toutefois représenter un puits pour le silicium et expliquer les fortes vitesses de corrosion observées.

## Zone 2: dans une encoche du fer

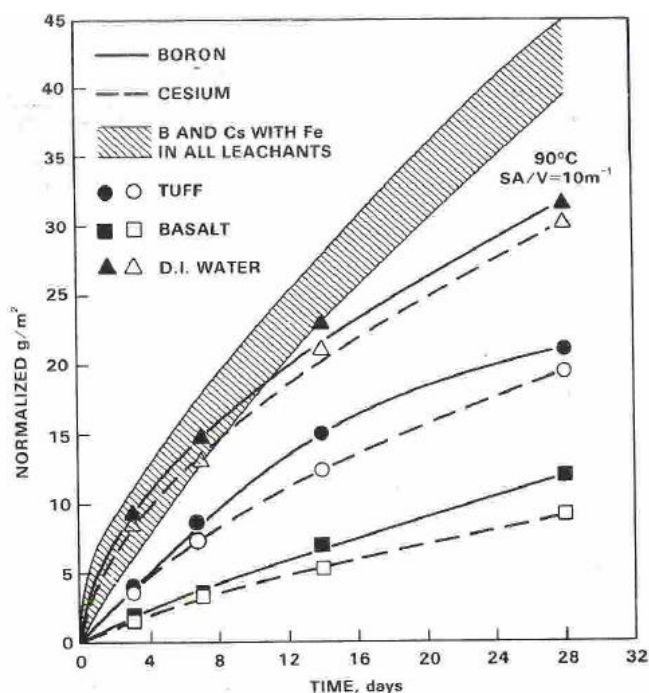


**Figure 25 : image MEB et cartographies élémentaires par EDX des silicates de fer observés par Rebiscoul et al. (rapport interne CEA)**

Dans tous ces cas, l'altération du fer donne aussi lieu à des produits de corrosion du type magnétite (Frugier et al., 07; Rebecoul et al., rapport interne CEA) ou sidérite (De Combarieu et al., 11) qui précipitent à la surface ou à l'emplacement du métal.

Par ailleurs, dans ces études, la précipitation des silicates de fer est toujours corrélée à une altération plus importante du verre ; à proximité de ces phases, le gel à la surface du verre est toujours plus développé qu'en leur absence. McVay et Buckwalter (83) remarquent aussi un effet synergique lors de la mise en présence de verre et de fer: le verre n'est pas le seul impacté, ces deux matériaux présentent une augmentation de l'épaisseur des zones altérées et ont donc un effet réciproque sur leur cinétique de transformation.

Ces auteurs ont aussi constaté qu'en présence de fer, la composition initiale des milieux d'altération influence moins l'altération du verre. En effet, lors de la lixiviation du verre en l'absence de fer, il a été démontré que la composition initiale des solutions altérantes jouait sur l'altération : des solutions simulant les eaux basaltiques ou des tuffs entraînent un relâchement moins important d'espèces en solution que l'eau déionisée car ces solutions sont chargées en éléments qui les rapprochent de la saturation. Cependant, en présence de fer, cet effet est éliminé ; ces auteurs expliquent ce phénomène par la formation des silicates de fer qui consomme les éléments présents en solution ; toutes les solutions sont rapidement équivalentes à une eau pure et les verres vont s'altérer à la même vitesse dans les différents milieux. (cf. Figure 26).



**Figure 26 : Evolution des pertes de masses d'un verre borosilicaté pour différentes solutions d'altération en présence et en l'absence de fer (McVay et Buckwalter, 83)**

Toutefois, la formation de ces silicates de fer est soumise à certaines conditions et n'est donc pas systématique en présence de fer métallique : elle semble par exemple dépendre du rapport entre la surface de verre et de métal mis en présence. Les expériences de Frugier et al. (07) révèlent que la concentration en fer dissous doit être suffisamment importante pour observer ces silicates de fer, sans quoi, le fer ne semble pas avoir d'impact ni sur la nature des phases précipitées ni sur les cinétiques d'altération. Ceci pourrait expliquer que ces silicates de fer n'aient pu être identifiés dans les expériences en présence de phases minérales à base de fer simulant les produits de corrosion : la concentration en fer dissous est moindre et ne suffit pas à former ces phases en quantité notable dans les premiers temps de l'altération.

En raison de cette contrainte, la formation des silicates de fer est un phénomène local. Dans les expériences intégrales de Rebiscoul et al. (rapport interne CEA) soumises à la circulation d'une solution altérante, les ferrosilicates ne sont présents qu'à proximité du métal. Quand on s'éloigne de la source du fer, ceux-ci sont de moins en moins développés et les grains de verre de moins en moins altérés.

Ces silicates de fer consomment du silicium et inhibent localement les effets de saturation. Ils ont donc le même effet que les phases secondaires classiquement observés comme les zéolites, à la différence que leur formation dépend de la présence de fer. Ainsi ce phénomène peut intervenir dès le début de l'altération si la corrosion du fer est suffisante, et peut permettre de maintenir un régime d'altération à une vitesse proche du  $V_0$  sur le long terme. La contribution de ce mécanisme sur l'altération finale du verre est donc essentielle.

### **c) L'influence du fer sur la structure du gel**

En présence d'une grande quantité de fer en solution (due au processus de corrosion du fer métallique), il semble que la morphologie, la composition et peut-être la structure du gel soient modifiées.

Dans la plupart des études menées en présence de fer, une rétention de cet élément dans le gel est constatée (Rebiscoul et al., rapport interne CEA ; De Combarieu ; 11). Ce phénomène s'accompagne d'une diminution des teneurs en silicium qui pourrait être à l'origine d'une perte des propriétés protectrices du gel. Le fer influence donc la composition du gel et peut-être sa structure puisqu'il intègre de nouveaux éléments. Des études sur la structure de ce gel sont encore à réaliser pour répondre à cette question.

En outre la morphologie du gel paraît aussi affectée par la présence de fer. Frugier et al. (07) décrivent un gel appauvri, peu dense et fragile et De Combarieu (11) suggère que la forte altération qu'il observe est due à une porosité plus importante du gel qui lui enlève son caractère protecteur. Dans cette dernière étude, l'impact sur la morphologie du gel est attribué à la formation des silicates de fer ou à la sorption du silicium sur les produits de corrosion. Ces derniers représentent un puits à silicium qui déstabilise le gel et conduit à maintenir ouvertes ses porosités.

La sorption du silicium sur les produits de corrosion et la formation des silicates de fer semblent donc être les principaux mécanismes d'altération qui découlent de la présence de fer. Ils agissent sur l'affinité chimique (retard de la saturation) et potentiellement sur le caractère protecteur du gel.

Beaucoup de points ne sont pas encore compris. En plus de la consommation du silicium, il pourrait aussi y avoir un effet sur le pH et il est difficile de découpler l'impact de ces deux phénomènes sur l'altération du verre. En outre, peu d'informations sont à ce jour connues sur les silicates de fer. On ignore quelle est leur nature exacte, s'il existe plusieurs types de phases et si leur impact est le même. En conséquence, les données thermodynamiques manquent et il est difficile d'en tenir compte de manière réaliste dans la modélisation de l'altération.

### **3. L'influence du fer sur le long terme : le système verre/fer en milieu naturel**

Une question primordiale est de comprendre l'importance des mécanismes précédemment décrits sur le long terme. Très peu d'études ont été menées sur des verres altérés en milieu naturel sur une longue période dans des systèmes riches en fer.

On peut citer les travaux de Mahé-Le Carlier (97/00) sur des scories vitreuses de la métallurgie ancienne (100 à 4000 ans) altérés dans un milieu riche en fer plus ou moins réducteur. Mais celle-ci s'intéresse plus à la migration des éléments lourds comme le Pb qu'à l'impact du fer sur l'altération du verre. On peut cependant remarquer que des phases néoformées de type hydroxydes d'aluminium et de fer précipitent dans ces systèmes et que du fer est détecté dans les zones de verre altéré.

Une autre catégorie de verres naturels peut s'avérer intéressante : il s'agit des météorites. Ces systèmes ont subi une altération longue souvent dans des milieux carbonatés, riches en fer et avec une faible fugacité en oxygène (Vicenzi et Heaney, 00 ; Bridges et al., 01). L'altération de certaines météorites de type chondrite (Libourel et al., 11) comportant des éléments métalliques (Fe-Ni) et du verre alumino-silicaté conduit à un faciès d'altération comprenant plusieurs couches. En allant du métal jusqu'au verre, on rencontre des produits tels que de la magnétite, des phosphates, des carbonates et du verre hydraté.

L'examen de certaines météorites (Vicenzi et Heaney, 00), bien qu'elles ne contiennent pas de verre mais seulement des minéraux cristallisés silicatés (comme l'olivine ou les pyroxènes), peut nous renseigner sur la nature des phases qui précipitent en présence de silicium et de fer. Cette étude indique un processus d'altération en plusieurs étapes au sein des fissures de ces matériaux. Tout d'abord, les carbonates de fer et de calcium initialement précipités sont en partie dissous pour former des matériaux silicatés amorphes riches en fer. Ceux-ci ont ensuite tendance à cristalliser sous forme d'argile.

Cependant l'étude des météorites présentent de nombreux inconvénients dont le principal est de ne connaître ni la durée ni l'historique des conditions d'altération. En fait, l'analyse de ces objets est souvent destinée à comprendre l'environnement d'où ils proviennent (Kent et al., 01 ; Treiman et al., 02). On ignore parfois même si cette altération s'est bien déroulée en milieu aqueux et non pas en phase vapeur (Bradley et al., 96). De plus, ces météorites sont souvent des assemblages complexes de différents minéraux; l'interaction de ces différents matériaux rend difficile la compréhension des mécanismes d'altération.

## D. Les objectifs de la thèse

L'altération du verre en milieux aqueux a été très étudiée aussi bien sur le court terme par des expérimentations en laboratoire que sur le long terme grâce à l'étude d'analogues archéologiques. **Néanmoins certains points ont été moins abordés. En particulier, l'étude de l'influence du fer sur l'altération du verre est peu développée.** Or il s'agit d'un point essentiel dans la problématique du stockage géologique des déchets vitrifiés.

Sur le court terme, les travaux expérimentaux sont en nombre limité. Pourtant tous mettent en avant un effet néfaste du fer sur l'altération du verre qui maintient des vitesses d'altération élevées. Deux mécanismes principaux, la sorption du silicium sur les produits de corrosion et la formation de silicates de fer, seraient en jeu mais la compréhension précise de leurs conséquences sur l'altération ainsi que la part de chacun de ces phénomènes ne sont pas encore connues. C'est la raison pour laquelle aujourd'hui cette question suscite un regain d'intérêt, avec notamment l'étude très récente (2011) réalisée par le CEA à la demande de l'ANDRA (Rebiscoul et al., rapport interne CEA).

L'ANDRA s'interroge sur l'implication de ces phénomènes particulièrement sur le long terme afin d'évaluer les performances du verre dans l'environnement du stockage géologique. La question du rôle du fer sur l'altération du verre à long terme est donc primordiale ; pour autant, peu d'analogues naturels ou archéologiques ont été étudiés. La difficulté de trouver un verre ancien altéré dans des conditions représentatives du stockage (saturées en eau, anoxiques, riches en fer) est sûrement en grande partie responsable de ce manque. En outre, le peu d'études sur de possibles analogues du système verre/fer restent souvent descriptives et ne permettent pas d'appréhender l'influence du fer sur les cinétiques d'altération.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse se positionnent dans ce contexte. On cherche ici à comprendre les mécanismes d'altération du verre prépondérants sur le long terme en présence de fer grâce à l'étude d'analogues archéologiques, à savoir des laitiers issus de la sidérurgie altérés 400 ans dans un milieu riche en fer et anoxique. Ce travail a aussi pour objectif d'étudier l'influence du fer sur les cinétiques d'altération. Pour cela, une méthodologie adaptée des précédents travaux sur les analogues des verres nucléaires est mise en place. Celle-ci comprend une phase de caractérisation approfondie des objets

archéologiques qui consiste notamment en l'identification des faciès d'altération par des techniques micro et macro faisceaux. Dans un deuxième temps, une approche expérimentale sur un verre de synthèse permet la compréhension des mécanismes et la détermination des cinétiques sur le court terme en présence et en l'absence de fer.

## **Chapitre II**

# **Méthodologie, corpus et techniques expérimentales**





## **Chapitre II : Méthodologie, corpus et techniques expérimentales**

Ce chapitre est consacré à la méthodologie appliquée dans cette thèse et comporte trois parties distinctes. La première explicite la démarche suivie vis-à-vis des objectifs à atteindre et introduit les techniques employées pour y parvenir. Dans un deuxième temps, les différents corpus étudiés sont décrits à savoir un corpus d'objets archéologiques prélevés sur le site de Glinet et un corpus d'objets synthétisés en laboratoire. Enfin les techniques utilisées pour caractériser les échantillons archéologiques et les protocoles d'altération mis en place sur le matériau de synthèse dans le but de comprendre les mécanismes d'altération sont détaillés dans une troisième partie.

### **A. La méthodologie**

L'objectif de cette thèse est de comprendre l'influence du fer sur l'altération à long terme du verre, à la fois sur les mécanismes et sur les cinétiques, dans le but de prévoir de façon fiable la dégradation des colis de stockage des déchets nucléaires. Pour cela, une méthodologie comportant deux étapes (portant sur le long terme et le court terme) a été adoptée qui est représentée sur le schéma de la Figure 27.

D'une part, nous disposons d'objets archéologiques vieux de 400 ans qui permettent d'évaluer l'impact du fer sur des périodes d'altération longues : il s'agit de blocs de verre fissurés et altérés en présence d'une grande quantité de fer. La caractérisation de ce système et notamment des fissures remplies de produits de corrosion du fer est une première source d'informations mais aucun point de comparaison n'est directement accessible pour les deux raisons suivantes:

- On ne connaît pas de verre ancien similaire altéré en l'absence de fer qui pourrait servir de référence pour apprécier l'importance des changements liés au fer
- Tous les objets archéologiques ont été altérés sur la même durée: on ignore donc si l'effet du fer est constant ou bien s'atténue avec le temps

C'est pourquoi une approche expérimentale en laboratoire est menée qui donne accès à des données sur le court terme. Celle-ci est réalisée sur un verre de synthèse, élaboré en fonction des caractéristiques observées sur les zones non altérées du verre archéologique, afin d'obtenir un matériau représentatif des objets archéologiques, sain et en grande quantité.

Les enjeux de cette démarche sont multiples. Dans un premier temps, une étude de l'altération du verre seul permet de comprendre l'altération de ce matériau qui, à la différence des verres basaltiques, n'a pas fait l'objet de recherches approfondies auparavant. Le but est d'appréhender les mécanismes et les cinétiques de ce verre en l'absence de fer. Par la même occasion, cette étape va permettre d'évaluer la pertinence de l'analogie avec les verres nucléaires.

Dans un deuxième temps, la mise en place d'expériences de fissures modèles avec et sans fer permet d'évaluer l'impact du fer, dans les premières phases de l'altération, du point de vue des mécanismes et des cinétiques. Enfin ces mêmes expériences intégrales avec fer sont comparées avec la caractérisation des faciès archéologiques pour estimer l'évolution de cette influence dans le temps.

L'ensemble de ces données amène une vision globale de l'impact du fer sur les mécanismes et les cinétiques d'altération et de leur évolution dans le temps.

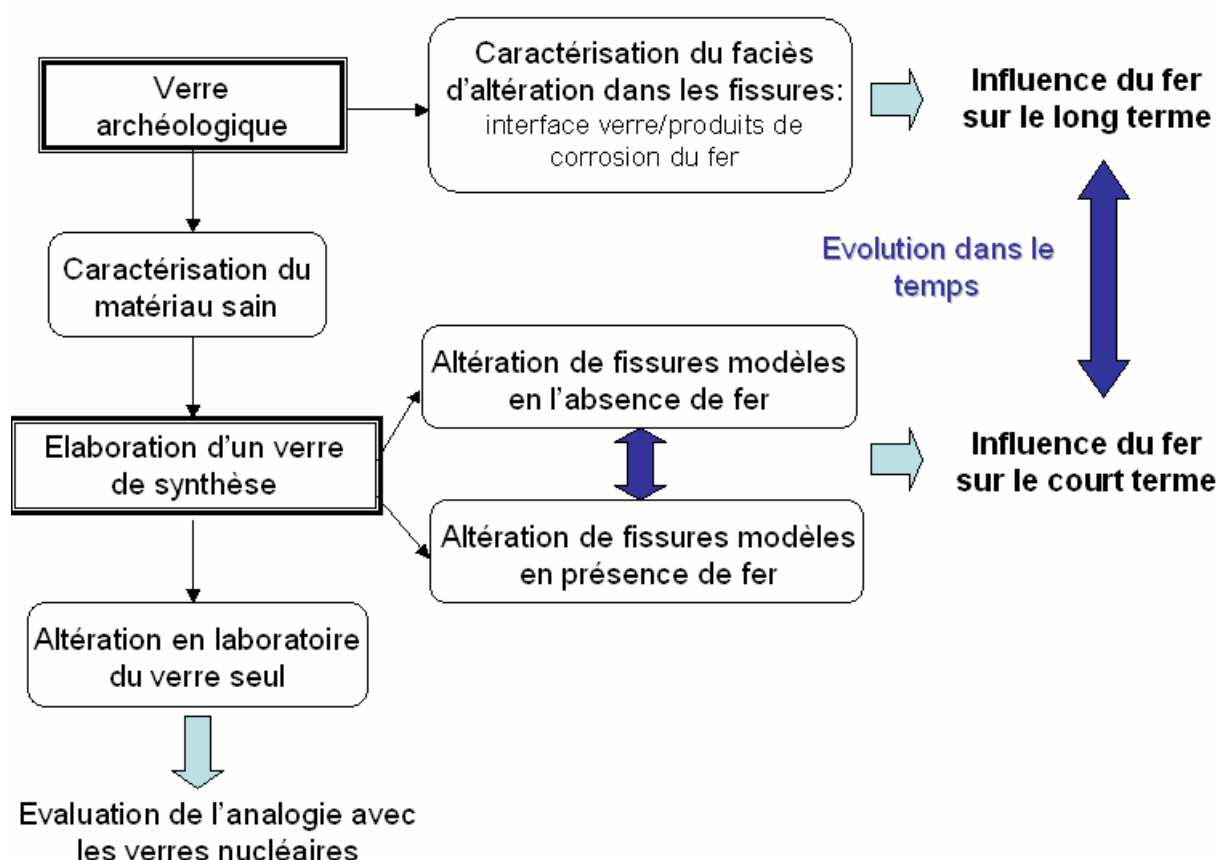


Figure 27 : Schéma de la méthodologie appliquée pour comprendre l'influence du fer sur l'altération du verre

Comme le présentent la Figure 28 et la Figure 29, la thèse s'organise donc autour de deux grandes parties qui s'appuient chacune sur un corpus différent : sur des objets archéologiques pour l'étude sur le long terme et sur des objets de synthèse pour l'étude à court terme.

L'étude des objets archéologiques fait appel à un grand nombre de techniques de caractérisation afin d'analyser le matériau sain, les faciès d'altération entre le verre et les produits de corrosion du fer mais aussi le réseau de fissures. L'examen de ce dernier est particulièrement important dans la mesure où l'altération du verre se produit principalement au sein des fissures et que cette altération peut être influencée par la distribution des fissures (couplage chimie-transport). Une visualisation du réseau en 3D a donc été effectuée par tomographie à partir de carottes prélevées dans les blocs étudiés. En outre, le colmatage de ce réseau a été étudié par des expériences de marquage en eau deutérée (analysées par microsonde nucléaire) afin de déterminer si la précipitation des produits de corrosion du fer au sein des fissures empêche la circulation de l'eau. Ceci a pour but d'estimer les durées d'altération.

Afin de caractériser le verre sain et d'établir un faciès d'altération représentatif des interfaces verre/produits de corrosion, de multiples techniques ont été employées qui peuvent nécessiter des préparations différentes des échantillons. Ainsi une étude approfondie allant de l'échelle macroscopique à nanométrique a été menée.

Une première étape de caractérisation des échantillons sous forme de poudre (dans les parties non altérées des objets archéologiques) a permis une analyse globale du verre sain. Des techniques telles que la RMN (Résonance magnétique nucléaire) ou la spectroscopie Mössbauer ont donné des informations sur la structure du verre, respectivement sur la coordinence de l'aluminium et la valence du fer.

L'intégralité du système (zones saines et altérées) a ensuite été analysée à partir d'échantillons massifs mis en résine et polis. Sur ces coupes transversales, des observations par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage avec canon à effet de champ (MEB-FEG) ont été réalisées afin d'apprécier la morphologie des différentes zones du faciès et de mesurer les épaisseurs d'altération. De plus, le MEB-FEG est couplé à un système de spectroscopie en énergie dispersive (EDS) qui a rendu possible l'analyse élémentaire des échantillons. Puis, la structure des matériaux rencontrés a été sondée par microspectrométrie Raman qui permet entre autre d'identifier certaines phases cristallisées.

Jusqu'à une taille de quelques micromètres, ces techniques sont suffisantes pour caractériser la morphologie, la composition et la structure des faciès d'altération. Pour une analyse plus

fine, à l'échelle nanométrique, les analyses sont effectuées par des méthodes en transmission sur des lames minces d'une épaisseur d'environ 100 nm. Le pendant du MEB-FEG à l'échelle nanométrique est le microscope électronique en transmission (MET) qui apporte les informations sur la morphologie des échantillons. Ce dernier est couplé à différentes techniques : l'EDS qui donne la composition avec la précision du MET, la diffraction électronique qui permet de définir le caractère amorphe ou cristallisé des zones étudiées et la tomographie électronique qui offre une visualisation en 3D de la lame mince. Enfin certaines lames minces ont été étudiées par STXM (Scanning Transmission X-Ray Microscopy), une technique d'analyse sous rayonnement synchrotron qui fournit des informations sur la structure à l'échelle nanométrique (notamment la valence du fer).

La deuxième partie de cette thèse concerne l'altération d'un verre de synthèse (de composition et de structure similaires à celles du verre sain présent dans les objets archéologiques) afin d'étudier les premiers stades de l'altération dans différentes conditions. Cette étude met en œuvre différents protocoles de lixiviation selon le but recherché.

Une première phase d'altération du verre seul (sous forme de poudre ou de coupons) avait pour but de déterminer les paramètres cinétiques d'altération ( $V_0$ ,  $E_a$ , coefficients de diffusion...) en eau pure et à différentes températures. Pour cela, on a eu recours à des tests en soxhlet (simple ou dérivé) pour le régime de vitesse initiale d'altération et à des tests en statique pour le régime de vitesse résiduelle. Les solutions ont été analysées par colorimétrie ou ICP-AES (Inductively coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) et le verre altéré par MEB-FEG et microspectrométrie Raman.

Le verre a ensuite été utilisé dans des expériences de fissures modèles pour observer le comportement à court terme du verre dans une fissure. Deux types d'expériences ont été envisagés :

- Sur site, afin d'appréhender l'influence du milieu naturel d'enfouissement
- En laboratoire, pour accélérer les cinétiques d'altération et contrôler les différents paramètres (fugacité en  $\text{CO}_2$ , température, volume de solution...)

Certaines fissures étaient en contact avec du fer (sous forme métallique ou de sidérite) et d'autres non afin d'apprécier l'influence du fer sur les mécanismes et les cinétiques d'altération. En fin d'expérience, les fissures ont été caractérisées d'un point de vue morphologique (MEB-FEG/MET), élémentaire (EDS) et structurale (microspectrométrie Raman/DRX).

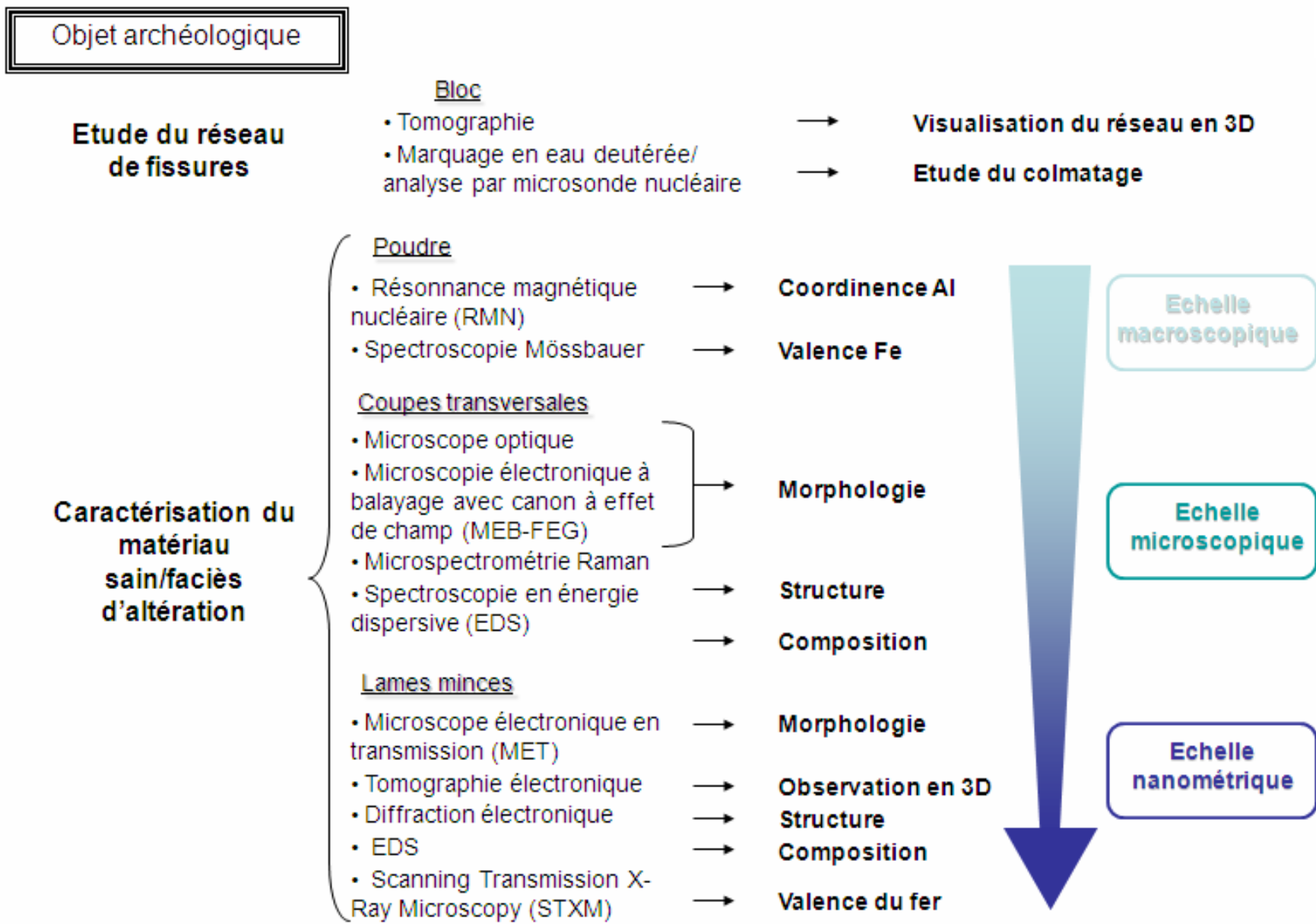


Figure 28 : Schéma du protocole de caractérisation des objets archéologiques

## Objet de synthèse

Verre seul

### Régime de vitesse initiale

- Soxhlet/ Soxhlet dérivé

Analyse des solutions

par colorimétrie  
par ICP-AES

Caractérisation du  
verre altéré

- MEB-FEG
- Raman
- EDS

**Détermination  
des paramètres  
cinétiques**

### Régime de vitesse résiduelle

- Test statique

par ICP-AES

Expériences  
intégrales

### Sur site

- Assemblage verre de synthèse/fer
- Assemblage SON68/fer

- MEB-FEG
- MET
- Raman
- Diffraction des  
rayons X (DRX)
- EDS

**Effet du fer sur  
l'altération  
(mécanisme et  
cinétique)**

### En laboratoire (accélération par la T°C)

- Fissures modèles seules
- Fissures modèles avec sidérite
- Fissures modèles avec fer

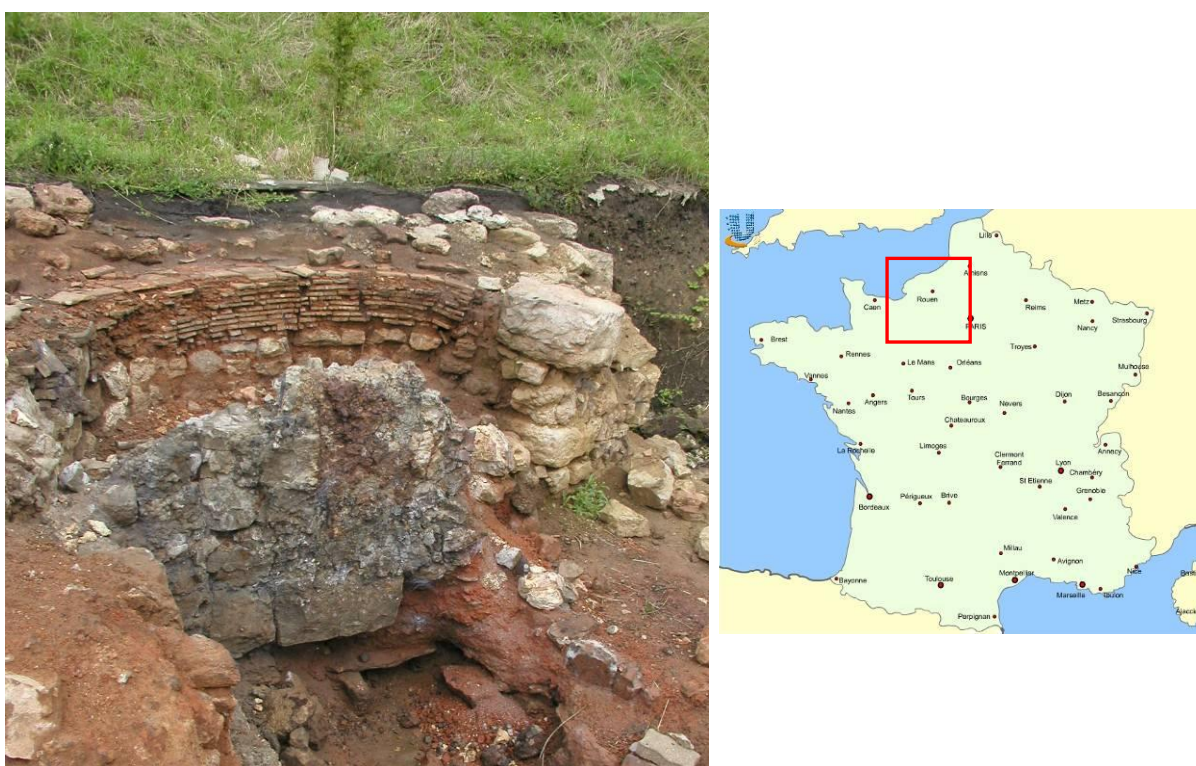
Figure 29 : Schéma du protocole d'étude de l'altération du matériau de synthèse

## B. Corpus expérimental

### 1. Les objets archéologiques

#### a) Description du site

Les objets étudiés lors de cette étude proviennent du site archéologique de Glinet en Haute-Normandie (France). Ce site sidérurgique du XVI<sup>e</sup> siècle était un lieu de production de fonte et d'acier utilisant un procédé indirect de réduction du fer (Arribet-Deroin, 01). Plusieurs mentions de ce site dans des textes historiques ainsi que des datations dendochronologiques permettent de situer son exploitation entre 1480 et 1580 mais les dates précises de fondation et de fermeture restent inconnues.



**Figure 30 : Le site de Glinet : vue du haut-fourneau et localisation**

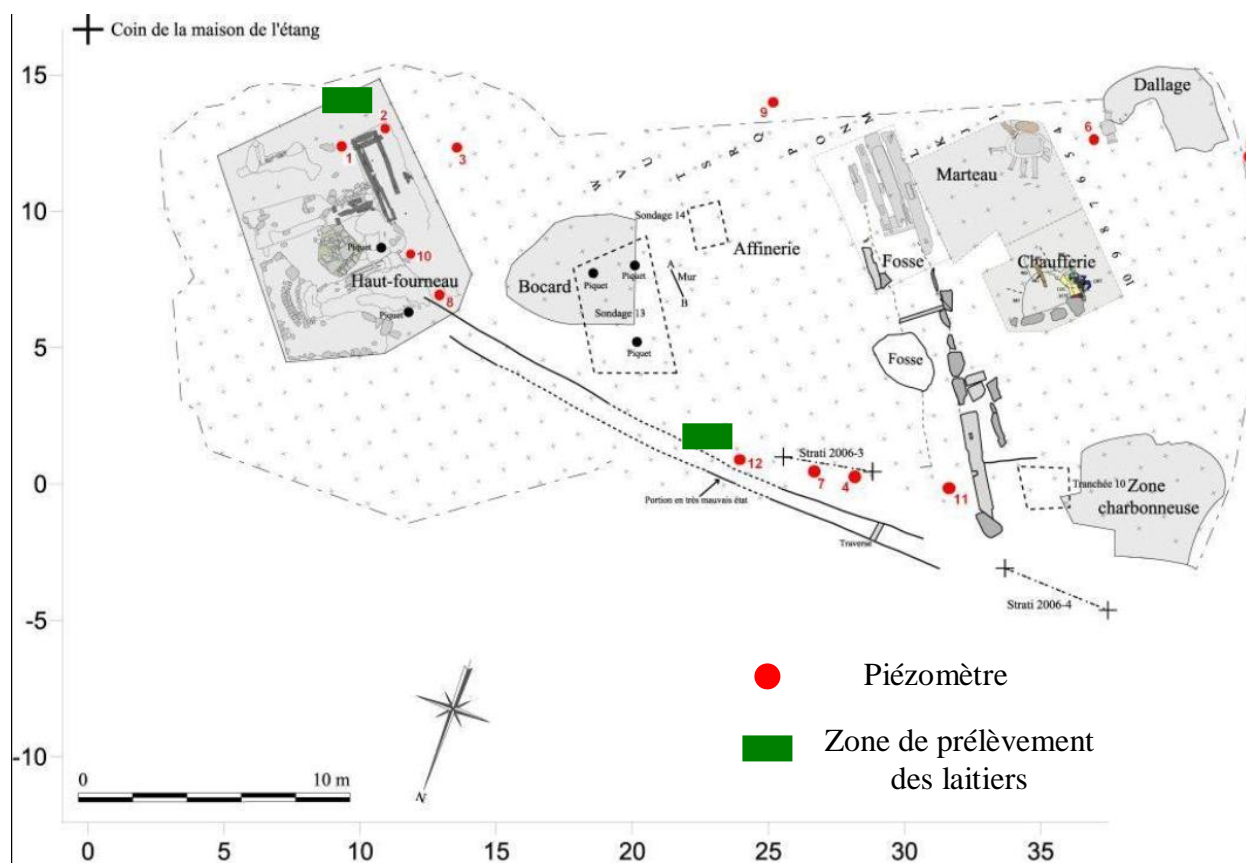
Plusieurs raisons ont motivé le choix de ce site. L'un des arguments en faveur de ce site concerne le milieu d'enfouissement des objets. En premier lieu, l'utilisation d'un marteau hydraulique lors de l'exploitation du site a requis la présence d'une retenue d'eau en amont qui nous garantit ainsi que le milieu a toujours été saturé en eau. On peut donc en conclure que les objets prélevés sur le site ont subi une altération dans un environnement aqueux durant toute la période d'enfouissement. En outre, le sol argileux est de nature comparable à celui prévu dans le cadre du stockage des déchets nucléaires.



Mais au-delà des caractéristiques physico-chimiques du sol, le choix de ce site se justifie aussi par les nombreuses études menées auparavant qui font de ce dernier, un site de référence, instrumenté et caractérisé par plusieurs campagnes de mesures in-situ (Saheb, 09). Ces données sont indispensables à la compréhension des processus d'altération des objets archéologiques.

Lors de la thèse menée par Saheb (09), douze piézomètres (cf. Figure 31) ont ainsi été installés sur le site à un mètre de profondeur afin de prélever et analyser la composition de l'eau de site (concentration des principaux ions, teneur en carbone organique et inorganique...). Des mesures de pH, de potentiel redox ainsi que des mesures de taux d'oxygène ont aussi été réalisées à plusieurs reprises entre 2007 et 2008. Un exemple des mesures obtenues pour un piézomètre est présenté en Annexe 5. Ces analyses indiquent qu'il s'agit d'une eau calco-carbonique avec des concentrations en calcium comprises entre 2 et 5 mmol.L<sup>-1</sup> et entre 4 et 12 mmol.L<sup>-1</sup> pour les carbonates. Des concentrations en fer (sous forme Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>) de 10<sup>-6</sup> jusqu'à 6.10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> sont mesurées. On note aussi la présence de sodium, potassium et magnésium pour les cations et de chlorure, sulfate et nitrate pour les anions en plus faible proportion. Le pH est toujours compris entre 6 et 8. Enfin les mesures d'oxygène révèlent que dans la majeure partie des piézomètres, le pourcentage de saturation de l'O<sub>2</sub> est compris entre 0 et 1 (100% correspondant à 8 ppm d'O<sub>2</sub>). La présence de conditions réductrices est aussi confortée par la nature de certains produits de corrosion comme la sidérite observés sur des objets métalliques tels que des clous. Ces informations ont ainsi permis de repérer les zones les plus réductrices et de prélever les objets à ces endroits.

Ainsi, les caractéristiques de ce site (argileux, anoxique et saturé en eau) permettent d'établir une analogie entre les conditions d'altération des objets présents sur le site de Glinet et celles prévues dans le concept actuel de stockage des déchets nucléaires.



**Figure 31 : Plan du site de Glinet (localisation des piézomètres et des zones de prélèvement des objets archéologiques)**

### **b) Les laitiers de hauts fourneaux**

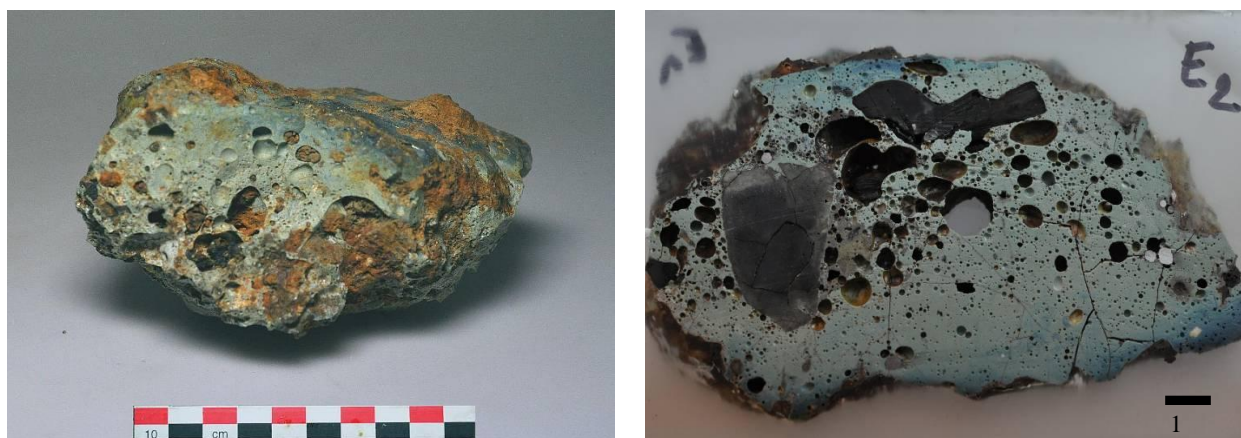
Les objets sélectionnés pour cette étude sont des laitiers de la sidérurgie. Il s'agit d'un sous-produit obtenu lors de la fabrication de la fonte dans les hauts fourneaux.

Grâce à la force hydraulique, des températures suffisantes sont atteintes pour fondre le minerai. Ce dernier réagit avec un agent réducteur tel que le charbon et se transforme en métal à l'état liquide. Lors de la fusion du minerai, sa gangue minérale, constituée d'impuretés riches en silice, passe aussi à l'état liquide. La différence de densité permet alors de séparer ces deux phases ; le métal est récupéré dans le bas du fourneau tandis que les impuretés de la gangue sont évacuées par un chenal sur le côté du fourneau. Ces déchets, coulés à même le sol, sont nommés laitiers en raison de leur aspect parfois blanchâtre. Etant donné leur forte teneur en silicium, ces laitiers sont généralement des matériaux vitreux mais ils peuvent parfois présenter des zones cristallisées dues à des conditions locales de refroidissement différentes.

### c) Description d'un bloc de laitier

La majeure partie des laitiers prélevés présentent un aspect opaque et des teintes allant du bleu au vert (cf. Figure 32). Dans de rares cas, de petits blocs sont noirs et translucides mais ces derniers ont peu été étudiés car ils ne contenaient ni fissure ni élément métallique.

Au sein d'un bloc, la matrice de couleur bleu-vert correspond à un matériau vitreux tandis que les parties cristallisées sont grises ou noires. Ces phases ont été identifiées par Raman comme étant des silicates telles que la wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ), la pseudo-wollastonite et la cristobalite ( $\text{SiO}_2$ ).



**Figure 32: Photographie d'un bloc de laitier (a) et d'une coupe une fois mis en résine (b)**

Les laitiers étant des déchets de la sidérurgie, ceux-ci contiennent toutes sortes d'éléments qu'ils ont incorporés lors de leur coulée sur le sol. On retrouve ainsi des morceaux de charbon, des minéraux ... De nombreux éléments métalliques sont aussi contenus dans les blocs. Certains ont probablement été inclus de la même façon, lors du refroidissement sur le sol. Mais la forme sphérique de la plupart de ces inclusions métalliques semble indiquer qu'une partie de celles-ci provient d'une mauvaise séparation du laitier et de la fonte liquide lors de la réduction, piégeant ainsi des gouttelettes de métal au sein de la matrice vitreuse.

Le dernier point important au sujet des laitiers et qui contribue à justifier le choix de ces objets pour cette étude concerne la fracturation des blocs. En effet, le refroidissement rapide subi par les laitiers lors de leur évacuation hors du haut fourneau a engendré de fortes contraintes à l'origine du réseau de fissures qui traverse les blocs. Une fois enterré dans le sol, l'eau de site naturellement riche en fer ainsi que l'altération des inclusions en fonte, a fourni une grande quantité de fer en solution qui a précipité au sein des fissures. L'intégralité des fissures est donc au moins partiellement comblée par ces espèces précipitées que l'on nommera produits de corrosion du fer. Ainsi, ce contact important entre le verre et les

produits de corrosion du fer au sein des fissures justifie pleinement le choix de ces objets archéologiques pour l'étude de l'influence du fer sur l'altération du verre.

Deux séries de laitiers ont été prélevées sur le site en août 2008 et août 2010. Des précautions particulières ont été prises pour cette deuxième série afin de conserver les laitiers dans un environnement anoxique dès leur excavation. Ils ont donc été placés dans des conteneurs spéciaux permettant de les préserver sous vide. La comparaison des faciès d'altération des deux séries a par la suite permis de vérifier que la première série n'avait pas subi de modifications imputables à une oxydation lors du transport et stockage à l'air.

Lors des deux campagnes de collecte de laitiers, une dizaine de blocs, de 5 à 15 cm de longueur, ont été extraits de zones anoxiques, dans des couches aux teintes bleues caractéristiques d'un environnement réducteur. Les objets prélevés proviennent des couches profondes du site et il est donc probable qu'ils datent du début de l'exploitation du site. On peut ainsi estimer que ces laitiers ont subi une altération de plus de 400 ans dans leur milieu d'enfouissement.

Au total, une trentaine d'échantillons provenant d'une vingtaine de laitiers différents ont été analysés. Les échantillons archéologiques ont une nomenclature spécifique précisant l'année de prélèvement et le bloc de laitier dont ils sont extraits. Une lettre est parfois ajoutée lorsque plusieurs échantillons proviennent du même bloc. Par exemple, l'échantillon GL10-01 a été prélevé du site de Glinet en 2010 et provient du bloc n°1.

## **2. Les objets de synthèse**

En raison de la complexité des laitiers archéologiques et de la disparité de leur composition, il a été décidé d'élaborer des verres de synthèse pour mener les tests de lixiviation en laboratoire. L'idée est d'obtenir un matériau contrôlé afin d'éviter de multiplier les variables qui peuvent influencer sur l'altération. D'un point de vue pratique, la sélection des parties exclusivement vitreuses et non altérées (en écartant les zones cristallisées, le charbon et les minéraux inclus dans le laitier) est délicate et envisageable uniquement pour de très petites quantités. L'utilisation de verres archéologiques pour la totalité des expériences prévues n'est donc, de toute façon, pas réalisable.

Le détail du protocole d'élaboration du verre de synthèse ainsi que ses caractéristiques détaillées sont présentés en Annexe 1. Un laitier archéologique, bien caractérisé, a servi de

référence pour synthétiser ce verre. Environ 500 g de verre sont produits. Le matériau obtenu a une composition (cf. Tableau 5) et une microstructure contrôlées. Le fer est à 70% sous forme  $\text{Fe}^{2+}$ . Du bore a été ajouté par rapport à la composition des laitiers archéologiques afin de servir de traceur dans les expériences de lixiviation.

	Composition moyenne (%massique)
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	65,36
<b><math>\text{B}_2\text{O}_3</math></b>	0,11
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	6,81
<b><math>\text{MgO}</math></b>	0,54
<b><math>\text{K}_2\text{O}</math></b>	1,46
<b><math>\text{CaO}</math></b>	16,64
<b><math>\text{FeO}</math></b>	9,09

**Tableau 5 : Composition du verre de synthèse**

## C. Techniques expérimentales et protocoles d'altération

### 1. Caractérisation des objets archéologiques

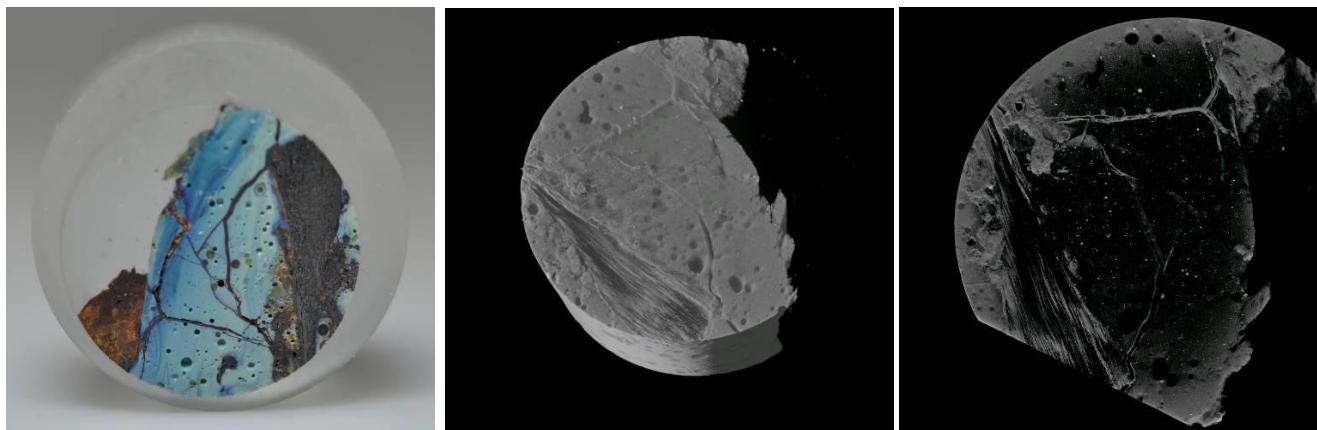
Les techniques de caractérisation utilisées sur les laitiers archéologiques vont être décrites dans cette partie.

#### a) Le réseau de fissures

- **La tomographie**

La tomographie des rayons X permet de visualiser le réseau de fissures en trois dimensions grâce à l'enregistrement d'une série de radiographies d'absorption pour différentes positions angulaires de l'échantillon. Deux types d'échantillons de forme et de dimensions différentes sont considérés: des allumettes de 2 cm de longueur avec une section de quelques millimètres de côté et des cylindres de 2 cm de diamètre et d'1 cm de hauteur sont réalisés. Disposer d'objets de taille diverse permet de jouer sur la résolution : les allumettes permettent d'obtenir une résolution de 4  $\mu\text{m}$  tandis que, pour les cylindres, elle atteint seulement la dizaine de micromètres mais ces échantillons permettent de sonder le réseau sur un volume plus important.

L'appareil utilisé est le micro-tomographe nanotom<sup>®</sup> 180 kV/15W de la société Phoenix. Après l'acquisition des données, l'objet en volume est reconstitué à partir des différentes images par le logiciel VG Studio max (cf. Figure 33). Il est alors possible de ne représenter qu'une partie de ces informations selon la densité des différents éléments. Il suffit de sélectionner la gamme de gris correspondant à l'élément désiré dans l'histogramme des teintes ; il est ainsi facile de s'affranchir de la résine, très légère et aisément reconnaissable dans l'histogramme. Malheureusement, dans le cas des laitiers, le contraste entre les produits de corrosion et le verre est peu prononcé ; les domaines de teintes de ces deux phases se recouvrent en partie et il devient difficile de les séparer clairement. Selon la sélection faite dans l'histogramme, le réseau comblé de sidérite est soit visualisé de façon partielle soit entaché par la vue d'une partie de la matrice vitreuse. Enfin, un phénomène de durcissement du faisceau (absorption des basses énergies avec la pénétration dans la matière) entraîne un artefact qui fait ressortir de façon artificielle les bords de l'échantillon.

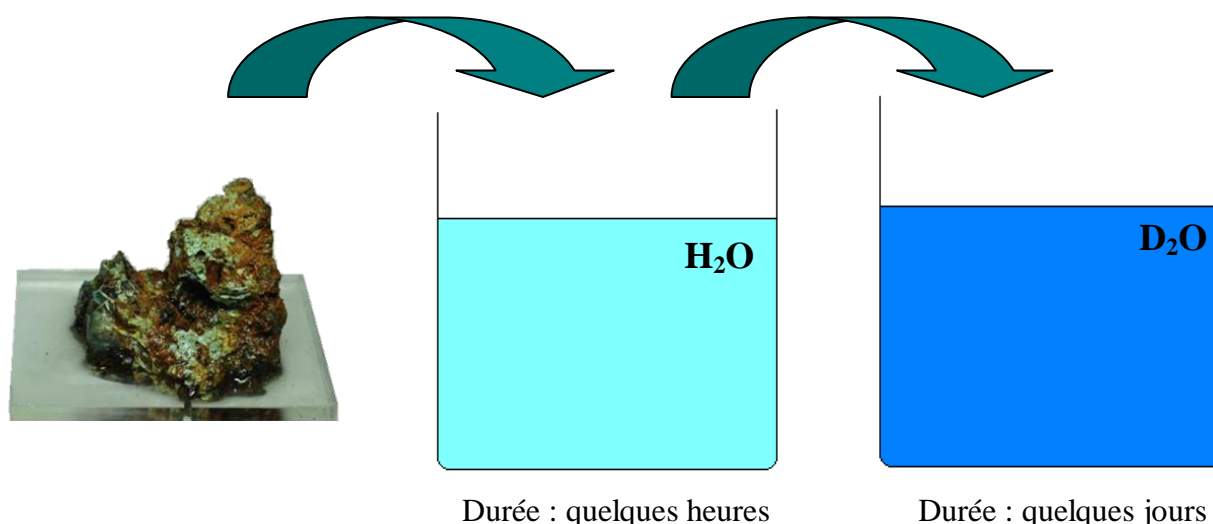


**Figure 33 : Photographie de l'échantillon prélevé dans le bloc GL08-11, bloc reconstitué à partir des images de microtomographie, visualisation du réseau et d'éléments de densité proche**

- **Expérience de marquage par de l'eau deutérée**

Afin de connaître la durée d'altération des laitiers, il est nécessaire de savoir si l'eau continue de pénétrer dans le réseau de fissures une fois que ce dernier est comblé par des produits d'altération. Dans ce but, des expériences de marquage par de l'eau deutérée sont réalisées. L'objectif est d'observer la progression du  $D_2O$  dans les fissures, celui-ci pouvant être repéré à l'aide d'analyses par réaction nucléaire.

Pour cela, plusieurs laitiers ont été préparés en boîte à gants pour éviter une oxydation des produits de corrosion qui aurait pu modifier leur perméabilité et compromettre les résultats de cette étude. Une première phase a consisté à sélectionner des laitiers présentant à la fois une grande proportion de verre et un vaste réseau de fissures semblant entièrement colmaté. Ce choix a été effectué après découpe en deux des échantillons et examen de l'aspect macroscopique de la face tranchée. Cette face a ensuite été protégée par une couche de résine afin d'éviter que l'eau ne pénètre de ce côté-ci. Les blocs ainsi préparés ont ensuite été immergés dans de l'eau afin d'en saturer les pores. Ils ont ensuite été retirés de l'eau, plongés dans un bac d'eau deutérée et conservés en atmosphère anoxique tout le temps de l'immersion. L'objectif des deux bains successifs est d'éviter que l'eau deutérée ne pénètre par capillarité dans le laitier. Ainsi l'eau ( $H_2O$ ) de la première étape va tenir ce rôle et s'infiltrer dans les pores par capillarité et le  $D_2O$  va ensuite progresser au sein du réseau uniquement par diffusion.



**Figure 34 : Schéma de la préparation des échantillons pour l'expérience de marquage par D<sub>2</sub>O**

Il est ainsi possible de calculer une durée minimale d'immersion pour que le D<sub>2</sub>O diffuse dans la totalité de l'échantillon. Ce scénario considère que les produits de corrosion ne sont pas un frein à l'avancée de l'eau dans les fissures et que le coefficient de diffusion est uniquement celui de l'eau dans l'eau. La formule pour ce calcul est la suivante :

$$r = \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}}$$

en considérant le laitier comme une sphère de rayon  $r$  et en prenant la valeur de  $D$ , coefficient de diffusion de l'eau dans l'eau, égal à  $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $D$  compris entre 2 et  $2,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 25°C, Trappeniers et al., 65).

Les blocs sont donc restés en milieu D<sub>2</sub>O pour des durées différentes en fonction de leur taille. Des échantillons sont ensuite préparés à partir de ces blocs et analysés par microsonde nucléaire. Auparavant, on a vérifié par spectroscopie Raman que les produits de corrosion comblant les fissures étaient bien des carbonates de fer.

- Analyse par microsonde nucléaire

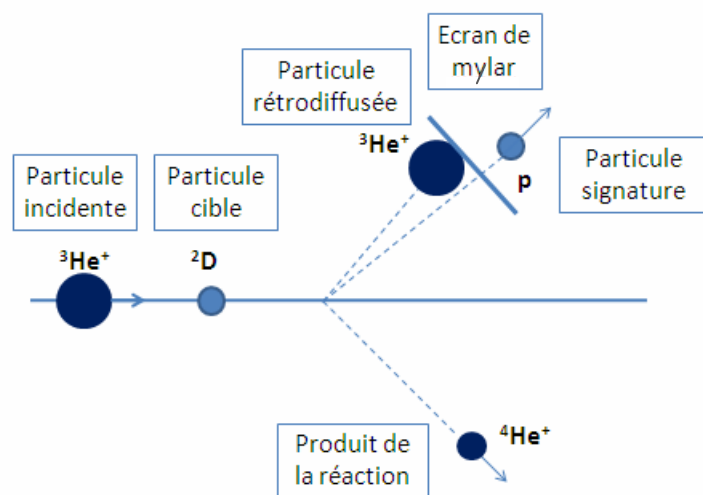
#### Principe et matériel

Le principe de l'analyse par microsonde nucléaire consiste à détecter une particule signature émise lors de la réaction nucléaire entre l'élément d'intérêt et une particule incidente. Dans notre cas, il s'agit de la réaction exoénergétique d'un noyau de deutérium (particule cible) et d'un hélium-3 (particule incidente). Leur collision donne lieu à l'émission d'un hélium-4



(produit de la réaction) et d'un proton (particule signature). Cette réaction est représentée sur le schéma de la Figure 35.

L'énergie du faisceau incident, optimisée pour avoir une bonne probabilité pour cette réaction, est de 3 MeV. Les hélions-3 rétrodiffusés sont arrêtés par un écran de mylar d'une épaisseur de 50  $\mu\text{m}$ , placé devant le détecteur et qui laisse seulement passer les particules les plus énergétiques émises lors de la réaction.



**Figure 35 : Schéma du principe d'analyse du deutérium par NRA (nuclear reaction analysis)**

Conjointement à cette réaction nucléaire, l'échantillon émet des rayonnements X sous l'action du faisceau. Ceux-ci sont aussi analysés par des détecteurs de rayons X ce qui permet d'avoir, dans le même temps, des informations sur la composition élémentaire de l'échantillon. Ainsi la microsonde permet de coupler une analyse NRA (nuclear reaction analysis) et une analyse PIXE (Particle Induced X-ray Emission).

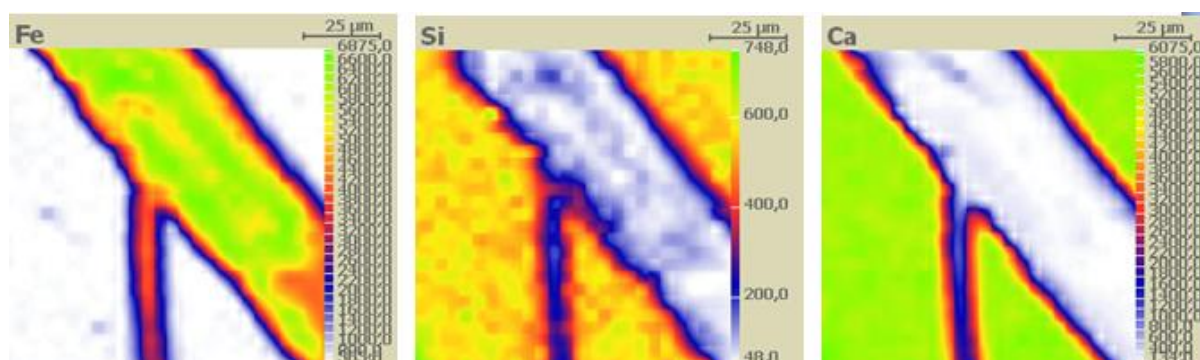
Dans cette thèse, les analyses ont été effectuées sur la microsonde nucléaire du SIS2M équipée d'un accélérateur d'ions électrostatique de type Van de Graaf simple étage (KN-3650 du constructeur HVEC). Il peut fournir un faisceau de différentes particules ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ ) d'une énergie maximale de 3,75 MeV. L'appareil comporte une chambre d'analyse munie d'un porte-objet et d'un goniomètre de précision et un système de focalisation (doublet électromagnétique type Heidelberg) et de balayage du faisceau.

### Traitement des données

Plusieurs échantillons immergés dans l'eau deutérée ont été analysés par microsonde nucléaire. Pour chaque échantillon, le réseau de fissures a été sondé en divers endroits sur des surfaces d'une taille maximale de  $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ . Avec un faisceau de taille  $5 \times 8\text{ }\mu\text{m}^2$  et un pas de  $1 \times 1\text{ }\mu\text{m}^2$ , l'acquisition des données pour une surface prend quelques heures. En chaque point de cette surface, on enregistre un spectre PIXE et NRA.

### Analyse PIXE

L'analyse des rayons X permet d'obtenir un spectre PIXE (intensité du rayonnement en fonction de l'énergie). Après calibration sur des échantillons de référence, il est possible de déterminer les différents composants de l'échantillon en chaque point de la surface analysée. En sélectionnant des régions d'intérêt (ROI) pour tous les spectres, on peut réaliser des cartographies de répartition des différents éléments. Ceci est particulièrement intéressant pour les éléments fer, silicium et calcium qui sont présents en quantité importante et qui permettent la localisation des fissures (les fortes teneurs en fer correspondent aux produits de corrosion précipités dans les fissures ; le silicium ou le calcium indique la présence du verre ; leur absence donne donc la position des fissures).

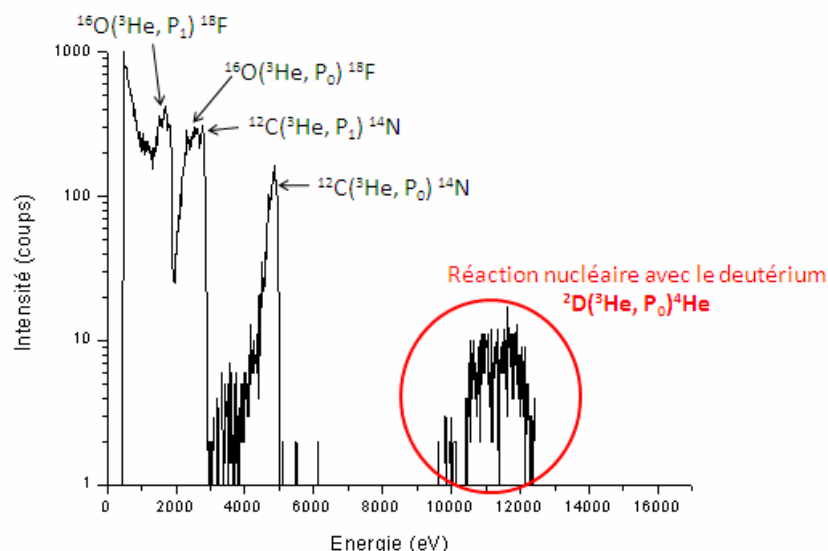


**Figure 36 : Cartographies de répartition du fer, du silicium et du calcium obtenues par analyse PIXE pour une fissure de l'échantillon GL10-05**

### Analyse NRA

La première étape du traitement des données NRA consiste à étalonner en énergie les spectres obtenus. En effet, initialement, ceux-ci se présentent sous la forme d'un nombre d'événements par canal. Il faut donc attribuer à chaque canal une valeur d'énergie. Pour cela, on a recouru à des échantillons de référence pour lesquels la correspondance énergie/canal est connue.

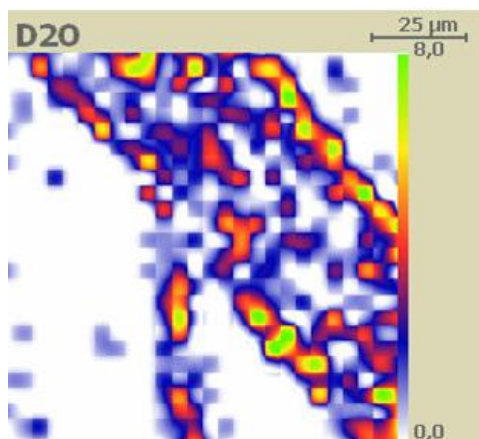
Par la suite, les massifs présents sur le spectre NRA peuvent être identifiés grâce au logiciel Pyrole. La Figure 37 présente un spectre NRA, acquis dans les produits de corrosion d'une fissure après immersion du laitier dans du D<sub>2</sub>O, pour lequel l'identification des différents pics a été réalisée. Les réactions nucléaires du carbone, de l'oxygène et du deutérium ont pu être repérées.



**Figure 37 : Spectre NRA enregistrée dans une fissure d'un laitier archéologique**

Dans le massif correspondant à la réaction du deutérium, la valeur de l'énergie est corrélée à la profondeur d'analyse : les plus basses énergies rendent compte des teneurs en deutérium à la surface de l'échantillon et les plus hautes à celles en profondeur. Ceci peut permettre, par exemple, de repérer un enrichissement de surface en deutérium

De la même façon que pour les spectres PIXE, des cartographies de répartition du deutérium sont possibles en sélectionnant la gamme d'énergie correspondant à la réaction nucléaire entre le faisceau incident et le deutérium (cf. Figure 38).



**Figure 38 : Cartographie de répartition du deutérium obtenue par analyse NRA pour une fissure de l'échantillon GL10-05**

## **b) Le matériau sain/ Les faciès d'altération**

Les techniques de caractérisation employées sont classées selon le mode de préparation des échantillons.

### **Sur poudre**

Une première étape d'analyse de la structure du matériau sain est effectuée à l'aide des techniques Mössbauer et RMN. Ces dernières sont réalisées sur poudre et donnent accès à une information sur le matériau dans sa globalité. Pour cela, il a fallu sélectionner les parties vitrifiées des blocs de laitier en évitant soigneusement toute contamination par des minéraux, des éléments métalliques... Celles-ci ont ensuite été broyées et tamisées afin d'obtenir une poudre de granulométrie comprise entre 25 et 80  $\mu\text{m}$  pour la RMN et inférieures à 25  $\mu\text{m}$  pour la spectrométrie Mössbauer.

- **La spectroscopie Mössbauer**

Des analyses par Mössbauer ont été menées afin de déterminer la valence du fer dans le verre sain. Cette technique est fondée sur l'émission sans recul et l'absorption résonnante des rayons gamma dans les solides. Les analyses ont été réalisées à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Les échantillons ont été étudiés en utilisant un spectromètre de type HALDER à accélération constante mettant en œuvre une source de  $^{57}\text{Co}$  (matrice de Rhodium). L'échantillon est excité par un rayonnement gamma (photons) dont on fait varier l'énergie et on enregistre les spectres d'absorption aux énergies correspondant à l'énergie de transition nucléaire à 293 K.

Deux méthodes de calcul des spectres ont été appliquées. D'un côté, les spectres ont été ajustés à l'aide de raies de profil lorentzien. La position, l'amplitude et la largeur de chaque raie sont des paramètres pouvant être affinés.

D'un autre côté, la méthode de Hesse et Rubartsch (74) a été utilisée. Cette méthode est souvent utilisée pour des composés désordonnés pour lesquels il existe une large distribution d'environnements possibles qui se traduit sur le spectre expérimental par des raies de largeur importante et dont la forme peut s'écarter d'un profil lorentzien. A partir du spectre expérimental, est alors extraite pour chaque espèce de fer une distribution d'éclatements quadrupolaires  $P(\Delta)$  ou une distribution de champs hyperfins  $P(B)$ .

- **RMN**

La coordinence de l'aluminium a été déterminée par résonance magnétique nucléaire du solide avec rotation à l'angle magique (RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ ). Celle-ci consiste à observer, dans

un champ magnétique intense, la réponse de certains atomes à un champ radio fréquence (champ magnétique alternatif à haute fréquence).

Les analyses ont été effectuées par le laboratoire de Structure et Dynamique par Résonance Magnétique (CEA) sur un spectromètre Bruker AVANCE 500 avec utilisation d'un champ magnétique à 11,75 T. Les spectres ont été enregistrés avec une vitesse de rotation de l'échantillon de 12,5 kHz.

### **Sur coupes transversales**

Afin de caractériser le verre sain et les faciès d'altération à l'échelle microscopique, les laitiers archéologiques ont été préparés sous forme de coupes transversales. Dans un premier temps, les blocs de laitiers ont été enrobés dans une résine fluide durcissant à température ambiante (Epofix/Struers) et découpés en tranches. Puis des échantillons de taille inférieure à un pouce ont été prélevés dans les zones où le réseau de fissures était le plus dense. Ceux-ci ont été remis en résine afin d'être consolidés puis polis avec des papiers SiC jusqu'au grade 4000 puis avec des suspensions diamantées jusqu'à une taille de grain d'un micron. Le polissage est effectué à l'éthanol. Entre les différentes analyses, les échantillons sont stockés dans des boîtes qui permettent de les conserver sous vide.

Avec ce protocole, aucun signe de reprise de corrosion n'est observé à l'œil nu ou par spectrométrie Raman tandis qu'avec un polissage à l'eau ou un stockage à l'air, les parties métalliques corrodées finissent par devenir rouge ou marron ce qui indique la formation de produits comme la goethite caractéristiques d'une corrosion atmosphérique. Une série d'échantillons a aussi été entièrement préparée en boîte à gants. La comparaison des échantillons préparés par ces deux protocoles (en boîte à gant ou non) a permis de vérifier que les faciès ne sont pas impactés par la préparation à l'air.

Ces coupes transversales sont ensuite analysées grâce aux différentes techniques décrites ci-dessous.

- **La microscopie optique**

Une première méthode pour caractériser les objets archéologiques consiste à observer les coupes transversales avec un microscope optique. Celui utilisé dans cette thèse est un microscope Olympus ayant quatre objectifs (grossissement x5, x10, x20 et x50). Le couplage du système avec une caméra permet une acquisition numérique de ces observations. Lors de cette acquisition, le grossissement est multiplié par un coefficient 10. Ce type de microscopie permet d'avoir un premier aperçu des échantillons notamment du réseau de fissures ;

cependant, son grossissement ne permet pas d'observer les couches de verre altéré dont les épaisseurs sont souvent très fines.

- **Microscopie électronique à balayage avec canon à effet de champ (MEB-FEG) couplée à la spectroscopie en énergie dispersive (EDS)**

Pour une caractérisation plus précise des matériaux sains et des faciès d'altération, la microscopie électronique à balayage a été couramment employée. Celle-ci a été effectuée sur un MEB de type Zeiss Supra 55 doté d'un canon à effet de champ. Le principe de fonctionnement de cette technique d'observation de surface, fondé sur le principe des interactions électrons-matière, ne sera pas rappelé dans cette thèse. Pour plus d'informations, on peut se reporter à des ouvrages comme celui d'Eberhart (89) ou de Paqueton et Ruste (06). L'appareil est équipé d'un système de micro-analyse EDS de la marque BRUKER-QUANTAX. Celui-ci permet de réaliser des pointés d'analyses EDS sur un volume de l'ordre du micromètre cube (volume de la poire d'interaction des électrons et de la matière analysée). Dans cette thèse, nous avons aussi réalisé des profils (ensemble de pointés répartis de façon régulière sur une droite). Enfin, des cartographies de répartition des éléments sont possibles : en tout point de la surface analysée, la mesure de l'intensité du pic de chaque élément sélectionné est traduite par un niveau de couleur.

Les données obtenues sont donc soit semi-quantitatives soit quantitatives. Dans ce cas, le système est calibré grâce à un échantillon de référence.

Tous les échantillons étudiés sont recouverts d'un film de carbone d'environ 15 nm afin d'évacuer les charges qui s'accumulent à leur surface (en raison de leur caractère isolant) et analysés en vide poussé avec une tension d'accélération de 15kV.

Un tel microscope a une excellente résolution (5-10 nm à une distance de travail de 6,5-7 mm) ce qui permet de caractériser l'intégralité d'un échantillon à une échelle submicrométrique dans des temps raisonnables. Ainsi une telle démarche permet de s'assurer de la bonne représentativité des faciès d'altération identifiés et pour une investigation plus détaillée, des techniques plus locales (comme la microscopie en transmission) seront utilisées à des endroits repérés par MEB-FEG.

- **La microspectrométrie Raman**

La structure des différents matériaux peut être sondée par microspectrométrie Raman. Dans cette thèse, l'objectif est de déterminer la nature des produits de corrosion cristallisés et d'étudier la structure du verre sain et altéré.

Les mesures ont été obtenues sur un spectromètre Raman Invia Reflex de la marque Renishaw équipé d'un laser Nd :YAG émettant à 532 nm afin d'exciter la matière. Un microscope optique Leica permet de focaliser ce faisceau laser sur une surface restreinte de l'échantillon. Pour un objectif de grandissement x100, une surface d'un diamètre d'environ 3  $\mu\text{m}$  est analysée. Un filtre Edge permet de retirer la composante de diffusion Rayleigh du signal Raman. Les différentes caractéristiques de l'appareil, notamment son réseau à 2400 traits, permettent d'obtenir des spectres d'une résolution spectrale de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Ceux-ci sont acquis et traités par le logiciel Wire.

Les produits d'altération, aussi bien les produits de corrosion du fer que les zones de verres altérés, sont très sensibles aux irradiations laser qui peuvent entraîner la transformation de certaines phases et l'endommagement des pellicules d'altération en raison de l'échauffement créé. Pour éviter ces dégradations, il est nécessaire de travailler avec des puissances de laser faibles (en dessous de 200  $\mu\text{W}$ ) obtenues par des filtres de densité optique.

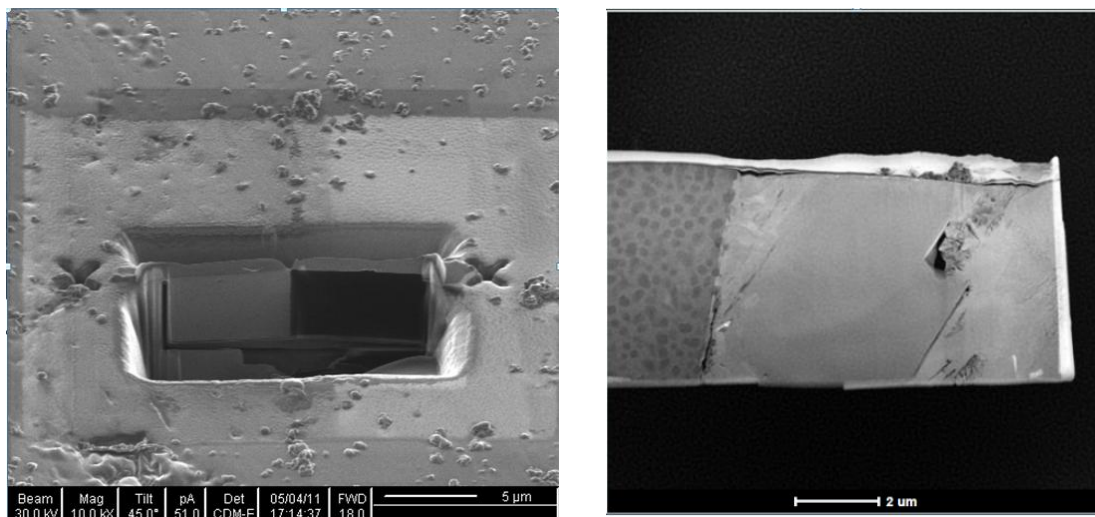
Avant toute analyse, le spectromètre est étalonné à l'aide d'un cristal de silicium sur la bande à 520,5  $\text{cm}^{-1}$ . Par la suite, les spectres acquis peuvent être comparés aux données de la littérature pour identifier les phases cristallisées.

### **Sur lames minces**

Pour une caractérisation du matériau sain et des faciès d'altération à l'échelle nanométrique, des méthodes d'analyse par microscopie électronique à transmission ont été utilisées pour obtenir des informations à la fois au niveau de la morphologie, de la composition et de la structure des objets analysés.

L'étude d'échantillons par transmission nécessite que ces derniers aient une épaisseur suffisamment fine pour laisser passer les électrons. Cette contrainte implique une préparation spécifique des échantillons, dans notre cas sous forme de lames minces préparées par FIB (Focused Ion Beam). Cette technique a été choisie car elle permet de réaliser en quelques heures des lames minces à l'interface entre différents matériaux en sélectionnant précisément leur localisation. Elle consiste à découper une lamelle de matière (6  $\mu\text{m}$  x 15  $\mu\text{m}$  x 100 nm) à

l'aide d'un faisceau d'ions gallium accéléré à 30 kV : après avoir déposé un film de platine sur la zone d'intérêt pour la protéger, le faisceau creuse la matière de part et d'autre de ce dépôt jusqu'à ne laisser qu'une tranche de matière. Celle-ci est ensuite amincie progressivement jusqu'à une centaine de nanomètres par un faisceau de moindre intensité pour ne pas endommager le matériau. Néanmoins, une implantation d'ions Gallium est souvent observée et, dans certains cas, cette préparation peut occasionner des modifications de structure (amorphisation). La base et les côtés sont ensuite découpés pour libérer la lame mince qui est extraite de l'échantillon à l'extérieur du FIB. Cette étape d'extraction est réalisée sous microscope optique à l'aide d'une aiguille de verre chargée électrostatiquement. La lame est alors déposée sur une grille MET recouverte d'un film de carbone et repérée grâce à un quadrillage en cuivre.



**Figure 39 : Image MEB (en électron secondaire) d'un échantillon (à l'interface verre/produits de corrosion) en cours d'amincissement par FIB et image MET de la lame obtenue**

L'appareil utilisé dans cette thèse est un FIB de type Philips FIB 200 TEM muni d'un canon à ions, de trois injecteurs Pt, I<sub>2</sub>, XeF<sub>2</sub> et de la préparation automatique des lames minces pour le MET.

- **Les différentes possibilités d'analyses sous MET**

La plupart des données acquises au cours de cette thèse avec cette technique ont été effectuées sur un microscope électronique FEI Tecnai F20. Celui-ci est équipé d'un canon à émission de champ (FEG), d'un dispositif de balayage (STEM) de la marque Gatan et d'un ensemble complet de détecteurs qui permettent **l'acquisition d'images** selon différents modes (en



champ clair (BF), en champ sombre annulaire (ADF) et en champ sombre annulaire grand angle (HAADF)) avec une résolution ponctuelle de 0,24 nm.

Cet appareil permet aussi d'obtenir des clichés de diffraction des électrons de l'échantillon analysé. Ainsi il est possible d'analyser **la structure** à l'échelle nanométrique, en corrélation avec l'image.

De plus, le microscope est couplé à un détecteur EDX Si(Li) (EDAX R-TEM Sapphire) de résolution 129 eV donnant accès à **la composition élémentaire** de la matière traversée par le faisceau. Ce système est caractérisé par un fort courant de sonde ( $> 0.5$  nA pour 1 sonde de 1 nm) et une faible dispersion d'énergie ( $< 0.7$  eV). Le logiciel Digital Micrograph, qui pilote le STEM, permet d'acquérir, en même temps que les images, les données EDS (pointés, profils et cartographies d'analyse chimique) et de les quantifier.

Enfin, un système d'acquisition d'images en tomographie électronique est installé sur ce MET qui permet d'accéder à **une représentation en 3D** d'une partie de la lame mince (bloc d'une surface de quelques  $\mu\text{m}^2$  et de l'épaisseur de la lame). Les tommogrammes obtenus sont reconstruits à l'aide des logiciels DigiECT de Digisens et Digital Micrograph de Gatan. Ceux-ci ont ensuite été traités par le logiciel ImageJ 3D qui permet de ne visualiser que les éléments de densité proche et d'estimer leur proportion par rapport au volume total.

Les matériaux analysés, notamment les produits d'altération, se dégradant facilement sous faisceau électronique, l'ensemble des observations et analyses par MET a donc été réalisé avec un porte-objet cryogénique qui permet de refroidir les échantillons jusqu'à  $-170^\circ\text{C}$ . Le porte-objet peut en outre être incliné selon un angle allant jusqu'à plus ou moins  $70^\circ$  (porte-objet double tilt) ce qui permet d'analyser avec la meilleure orientation possible des particules très fines.

- **Le STXM**

Le STXM (Scanning Transmission X-Ray Microscopy) est une technique récente de microscopie par balayage développée ces dernières décennies qui renseigne sur la composition et la structure des échantillons. Celle-ci a été utilisée dans cette thèse afin de d'estimer la valence du fer et de déterminer la nature des groupes fonctionnels à base de carbone avec une excellente résolution spatiale (de l'ordre de la trentaine de nanomètres).

Le STXM repose sur l'absorption des rayons X de basse énergie (100-1000 eV) et permet plus précisément de réaliser de la spectroscopie NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure).

Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse la matière, celui-ci peut être absorbé par les atomes constitutifs de l'échantillon si son énergie est supérieure à un seuil spécifique à chaque élément. Les électrons des couches internes des atomes concernés sont éjectés ; ces atomes sont alors dans un état excité. Cela se traduit sur le spectre d'absorption par un pic à l'énergie du seuil de l'élément concerné. On a ainsi une information sur la composition de la matière ; de plus, l'analyse fine de ce spectre au voisinage proche de ce seuil peut aussi renseigner sur la structure chimique du matériau. En effet, pour des énergies proches du seuil, des oscillations d'absorption sont visibles sur le spectre et correspondent à des interférences liées à la diffusion des atomes éjectés par les atomes environnants. On obtient alors des informations sur l'état électronique (état d'oxydation) de l'élément étudié et l'ensemble de la structure sur quelques Å.

Ainsi, les oscillations observées sur un spectre NEXAFS au seuil K du carbone reflètent la nature des liaisons chimiques de l'atome avec son environnement local. Il existe une base de données importante de spectres de référence mesurés au seuil K du carbone sur des centaines de composés (<http://unicorn.mcmaster.ca/corex/cedb-title.html>; Myneni, 02) parfois confirmés par des calculs théoriques (Stohr, 92).

Lorsqu'un échantillon contient du fer, les spectres NEXAFS obtenus au seuil  $L_{2,3}$  du fer présentent deux pics à 708 et 709,8 eV dont l'intensité relative varie avec le degré d'oxydation (Crocombette, 95 ; Van Aken, 02). Pour les composés en Fe(II), le pic majoritaire est celui à 708 eV tandis que le deuxième pic prédomine dans le cas de composés en Fe(III). Cependant, la géométrie de coordination et la nature des ligands peuvent influencer sur la forme du spectre d'absorption. Une analyse quantitative du degré d'oxydation du fer nécessiterait une caractérisation structurale précise de chacun des composés étudiés. Les interprétations des spectres obtenus dans cette thèse seront donc qualitatives.

Dans le cas du STXM, la source de rayons X est un faisceau monochromatique fourni par un synchrotron. Celui-ci est focalisé de manière très précise à l'aide d'optiques de type Bragg-Fresnel (Zone Plate) ce qui permet d'obtenir une résolution spatiale de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. L'échantillon (sous forme de lame mince préparée par FIB) est placé à la distance focale de cette optique puis balayé par le faisceau focalisé. Le faisceau transmis est

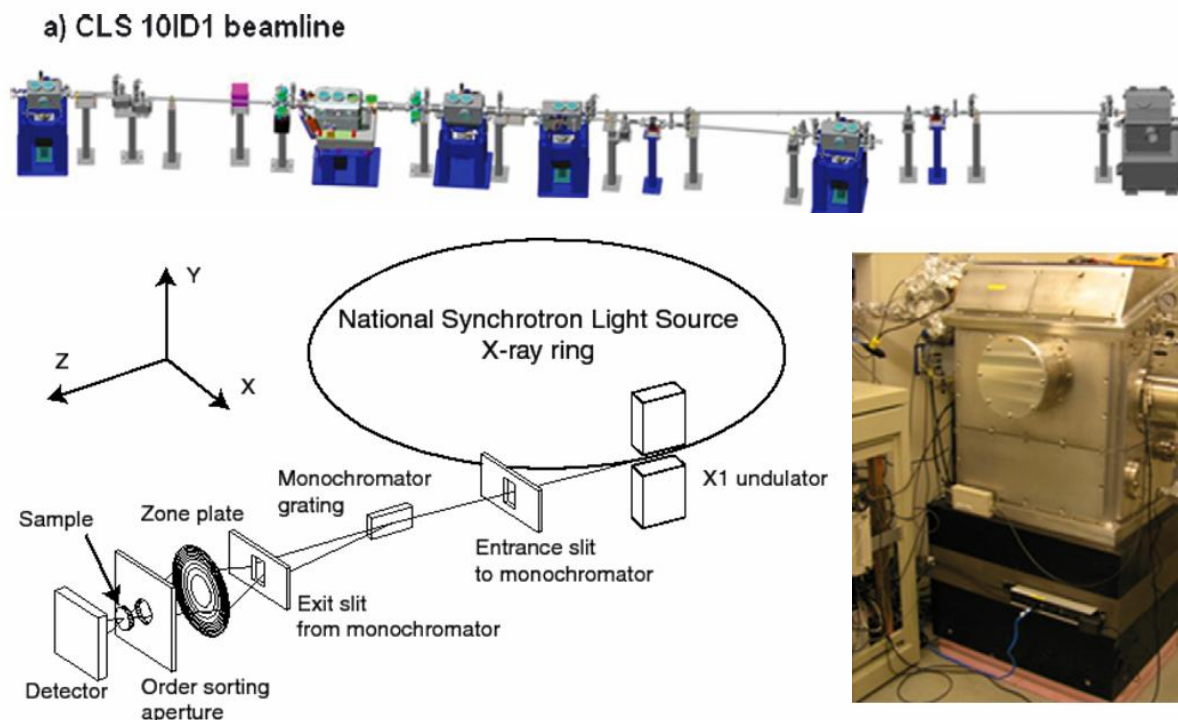
déecté à l'aide de différents détecteurs (Caméra CCD, PM Scintillateur...). Les protocoles pour l'acquisition de données par STXM et quelques exemples d'applications sont décrits par Jacobsen et al. (00), Hitchcock (01).

Des zones de quelques  $\mu\text{m}^2$  de surface sont analysées. Les informations collectées se présentent sous forme d'images en deux dimensions, enregistrées pour une énergie de photon fixe, dont le contraste résulte des différences d'absorption entre les différents constituants de la zone étudiée. En raison de la visualisation d'images, il s'agit bien d'une technique de microscopie. Cependant, il est possible d'acquérir une série d'images pour une gamme d'énergie donnée et d'en extraire le spectre NEXAFS pour chaque pixel de la zone (d'une taille minimale d'environ 30 nm). Pour cette raison, il s'agit aussi d'une technique de spectroscopie. L'échantillon peut être sondé dans les deux dimensions de l'espace (stack) ou sur une ligne (linescan). Le temps d'analyse de chaque pixel est de l'ordre d'une milliseconde ce qui permet d'acquérir l'intégralité des spectres NEXAFS de la zone dans des temps très courts (en moins d'une heure généralement).

Les analyses par STXM ont été réalisées sur deux lignes ayant toutes deux un pouvoir de résolution en énergie  $E/\Delta E$  supérieur à 3000:

- sur la ligne PolluX du synchrotron SLS (Swiss Light Source, Villigen) au seuil  $L_{2,3}$  du fer. Le synchrotron SLS fonctionne à une énergie de 2,4 GeV et un courant de 300 mA en mode top-up (Bernard, 07).
- sur la ligne 10ID-1 du synchrotron CLS (Canadian Light Source, Saskatoon) au seuil  $L_{2,3}$  du fer et au seuil K du carbone (cf. Figure 40). L'énergie du synchrotron est de 2,9 GeV, son courant est compris entre 100 et 250 mA. La ligne 10ID-1 dispose d'une source de rayons X circulaire polarisée dont l'énergie peut être choisie dans la gamme 130-2500 eV (Kaznatcheev, 07).

Les données ont été acquises entre 700 et 760 eV au seuil du fer et entre 280 et 320 eV au seuil du carbone.



**Figure 40 : Schéma du principe d'une ligne STXM et photographies de la ligne 10ID1 à CLS (ligne et chambre d'analyse), d'après Hitchcock (08)**

### Traitement des données

Le logiciel Axis2000 (Hitchcock, 00) permet de visualiser et de traiter les données obtenues par STXM. Plusieurs étapes sont nécessaires à l'analyse des données :

- lors de l'acquisition d'un ensemble d'images (stack), une **étape d'alignement** des données est requise afin de corriger la dérive spatiale qui se produit au cours de l'acquisition.
- Les images enregistrées (seules ou en stack) sont converties en images en **densité optique** ( $OD = -\ln(I/I_0)$  avec  $I$  l'intensité en chaque pixel de l'échantillon et  $I_0$  l'intensité incidente mesurée dans une zone adjacente à l'échantillon). Cette action permet de normaliser le signal par rapport au flux incident et d'éliminer la contribution du film de carbone (sur lequel est déposée la lame mince) à l'absorption globale mesurée.

Ces données peuvent alors être traitées de différentes façons. Dans cette thèse, nous avons utilisé sur les stacks des procédures du type « Stack-Fit ». Il s'agit d'une analyse par régression linéaire des spectres acquis en chaque pixel par rapport à des spectres de références

(dont le nombre est compris entre 1 et 8). Cela permet de mettre en évidence sur une image les zones présentant les mêmes caractéristiques spectrales.

Afin d'explorer les corrélations spatiales de ces différentes composantes, il est possible de réaliser une cartographie en couleur qui permet de visualiser sur une même image la répartition des différents spectres (auquel on a attribué une couleur différente).

Durant ces analyses, différents spectres de référence ont été acquis à la fois sur des verres synthétiques (de valence de fer connue) et sur des oxydes et carbonates de fer (magnétite, sidérite, goethite...).

Pour éviter une oxydation des produits d'altération, les échantillons et les références sont conservés sous vide avant le transfert dans le microscope. Ils sont ensuite introduits dans la chambre d'analyse qui est maintenue sous hélium toute la durée des expériences.

## 2. Etude de l'altération du verre de synthèse

La deuxième partie de cette étude concerne la compréhension des mécanismes d'altération et la détermination des paramètres cinétiques du verre étudié sur le court terme. Pour cela, une étude expérimentale est menée sur un matériau de synthèse.

Le verre de synthèse a été préparé sous deux formes :

- des monolithes découpés avec une scie d'horloger et polis à l'aide de papier SiC (grade 220-1200) puis à l'aide de suspensions diamantées (9-3-1  $\mu\text{m}$ ).
- des poudres obtenues par broyage du verre et tamisage à différentes granulométries (20-40 $\mu\text{m}$ , 40-100 $\mu\text{m}$ , 100-125  $\mu\text{m}$ ). Elles sont lavées à l'acétone afin d'éliminer les particules fines. Pour effectuer cette séparation, on utilise le fait que la vitesse de sédimentation dépend de la taille des particules (loi de Stokes).

Les surfaces spécifiques des poudres, présentées dans le Tableau 6, ont été déterminées par analyse BET krypton (condition de dégazage : 4 heures à 200°C sous 1 $\mu\text{m}$  de Hg au minimum).

Plage granulométrique	Surface développée en $\text{cm}^2/\text{g}$
100-125 $\mu\text{m}$	435
40-100 $\mu\text{m}$	792
20-40 $\mu\text{m}$	1654

**Tableau 6 : Surface spécifique déterminée par BET krypton pour les différentes plages granulométriques**

### a) Altération du verre seul en eau pure

#### Protocoles d'altération

Le verre étudié s'altérant très lentement, la plupart des expériences ont été réalisées à des températures plus élevées que celle du sol de Glinet afin d'accélérer les réactions. En effet, les mécanismes d'altération suivent une loi d'Arrhenius, les vitesses d'altération sont donc plus importantes à haute température.

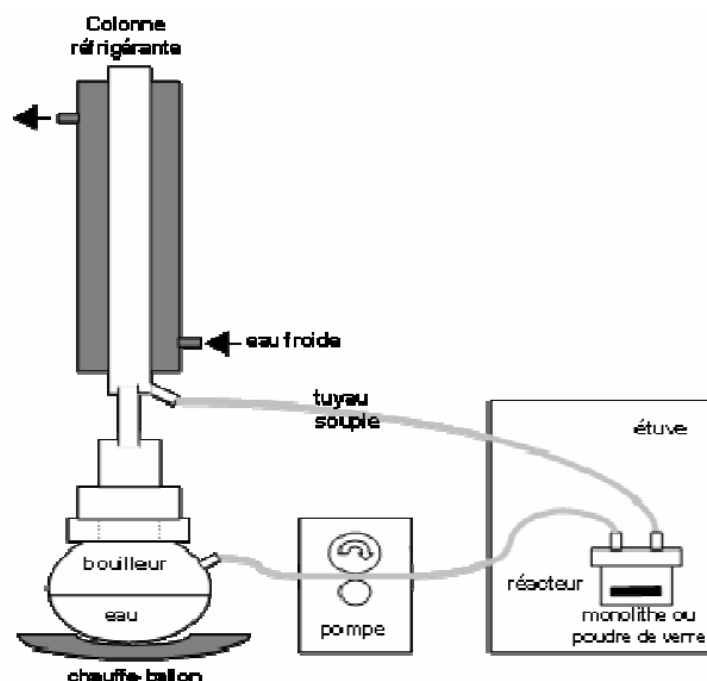
### Le régime de vitesse initiale d'altération

Dans cette thèse, un **montage de type « soxhlet »** (ainsi qu'une variante: le soxhlet dérivé) a été utilisé afin de déterminer la vitesse initiale d'altération ( $V_0$ ). Le régime de vitesse initiale est maintenu grâce à un renouvellement de la solution d'altération qui permet d'éviter des phénomènes de recondensation ou de précipitation des éléments dissous en solution.

Ce test ne s'applique qu'à une altération en eau pure. Le principe est d'altérer le verre (sous forme de poudre ou de coupons) par de l'eau chauffée grâce à un dispositif de chauffe-ballon et de colonne réfrigérée. Le chauffe-ballon permet la transformation de l'eau liquide sous forme de vapeur qui se condense sur les parois de la colonne réfrigérée. Deux montages sont alors possibles : dans le cas d'une altération à 100°C, l'eau retombe directement sur l'échantillon placé dans une nacelle au sein du bouilleur ; pour toute autre température d'altération, un circuit de dérivation est mis en place qui emmène l'eau jusqu'à un réacteur contenant le verre, situé dans une étuve à la température voulue. Le volume de ce réacteur est faible afin de pouvoir rapidement renouveler le lixiviat.

L'intérêt de ce type d'expérience est de pouvoir concentrer les éléments dissous dans le bouilleur. Ainsi on peut accéder à la concentration de différents éléments du verre tout en restant en régime de vitesse initiale (au niveau de l'échantillon, l'eau continue à être renouvelée). En contrepartie, les lixiviations nécessitent une durée importante (de l'ordre du mois) pour que l'accumulation dans le bouilleur soit suffisante.

A différentes reprises au cours de l'expérience, des prélèvements sont effectués pour suivre l'évolution des concentrations et du pH en solution : 5 mL sont retirés du bouilleur et acidifiés avec 150  $\mu$ L d'une solution d' $\text{HNO}_3$  à 15N afin d'éviter la précipitation de colloïdes. Le traitement des données est similaire à celui réalisé pour les tests en statique.



**Figure 41 : Schéma du principe de lixiviation en soxhlet dérivé (d'après Verney-Carron, 08a)**

Au cours de cette thèse, ce procédé de lixiviation a été appliqué pour différentes températures (30, 50, 70 et 100°C). La répétition de ce test à différentes températures doit permettre d'obtenir l'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse (selon la loi d'Arrhenius, c'est la pente de la droite  $\ln(V_0) = f(R/T)$ )).

### Le régime de vitesse résiduelle

Pour caractériser le comportement des éléments du verre en régime de vitesse résiduelle ( $V_r$ ), **des tests en conditions statiques** ont aussi été conduits. Il s'agit d'altérer le verre dans un milieu confiné afin d'atteindre rapidement des conditions de saturation et que le régime en  $V_r$  puisse s'instaurer. Pour cela, on utilise des réacteurs en téflon Savillex que l'on place en étuve, une fois la poudre de verre et la solution altérante (ici de l'eau pure) introduites. Différents paramètres ont été testés ( $S/V$  à 10 et 200  $\text{cm}^{-1}$  ;  $T^\circ\text{C}$  à 15 et 50°C). L'évolution des concentrations des éléments dissous et du pH est suivie durant environ un an. La composition dans le réacteur est déterminée grâce à des prélèvements (une dizaine au total) répartis dans le temps (avec davantage d'analyses en début de lixiviation pour suivre la chute de vitesse). Ils consistent en une prise d'essai d'environ 1 mL, filtrée à 0,45  $\mu\text{m}$  pour éviter la présence de phases précipitées ou de grains de verre, et acidifiée avec 1 mL d' $\text{HNO}_3$  à 0,5 N. Les



prélèvements sont ensuite dilués avec 1,5 mL d'H<sub>2</sub>O ce qui permet de limiter les quantités prélevées et donc la modification du volume de solution.

Cet ajout de volume d'eau et d'acide au prélèvement initial doit être pris en compte dans le traitement des données. Les concentrations ( $c_i$ ) mesurées par ICP-AES (cf. paragraphe sur les techniques d'analyse ci-dessous) sont donc corrigées d'un facteur de dilution ( $f_d$ ) afin d'obtenir les valeurs des concentrations réelles ( $C_i$ ).

$$C_i = c_i \times f_d \quad (32)$$

Les données obtenues durant ce test sont souvent représentées par un graphique représentant l'évolution des pertes de masses normalisées du verre en fonction du temps.

Les pertes de masses normalisées  $NL_i$  (en g.m<sup>-2</sup>) sont définies à partir de la concentration  $C_i$  (en g.L<sup>-1</sup>) selon l'équation :

$$NL_i = \frac{C_i \times V}{S \times x_i} \quad (33)$$

Avec  $V$  le volume de la solution (en L),  $S$  la surface réactive en m<sup>2</sup> et  $x_i$  la fraction massique de l'élément dans le verre

Cependant, le volume de la solution n'est pas constant dans le temps (prélèvement et évaporation), il est donc plus simple de calculer  $NL_i$  à l'instant  $t$  à partir de la valeur de  $NL_i$  à

$$\text{l'instant } t-1 \text{ (calcul par itération) : } (NL_i)_t = (NL_i)_{t-1} + \frac{(C_i^t - C_i^{t-1}) \times V}{S \times x_i} \quad (34)$$

Comme nous le montrerons dans les résultats (cf.III.B.2), le verre étudié est démixté et un volume d'environ 30% n'est pas affecté par l'altération du verre (au moins dans les premiers temps de l'altération). La surface réactive n'est donc pas la surface développée mesurée par BET pour les poudres ou la surface des coupons ; en conséquence, il faut tenir compte d'un facteur de correction de 0,7.

La vitesse d'altération est calculée à l'aide des pertes de masses normalisées (pour le verre nucléaire, l'élément choisi pour ce calcul est le bore) :

$$v = \frac{dNL(i)}{dt} = \frac{NL(i)_t - NL(i)_{t-1}}{t - t_{-1}} \quad (35)$$

Un pourcentage de verre altéré (%VA(i)) peut alors être défini comme le rapport de la masse d'un élément en solution sur la masse de verre introduite au départ ( $m_{\text{verre}}$  en g):

$$\%VA(i) = \frac{C_i \times V}{m_{\text{verre}} \times x_i} \times 100 \quad (36)$$

Pour les surfaces planes comme dans le cas des coupons, il est possible de déterminer les épaisseurs d'altération  $e(i)$  à partir des pertes de masses normalisées d'un élément traceur (classiquement le bore ou le sodium).

$$e(i) = \frac{NL_i}{\rho} \quad (37)$$

avec  $\rho$  la masse volumique du verre

### Techniques d'analyses

- **Analyse des solutions par spectrophotocolorimétrie**

Une partie des analyses de solution a été réalisée par spectrophotométrie. Cette technique d'analyse quantitative consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique en solution. Dans notre cas, on fait réagir les ions à analyser avec un réactif spécifique afin de former un complexe coloré qui absorbe dans le visible. On parle alors de colorimétrie.

Plus le soluté coloré est concentré, plus il absorbe la lumière selon une relation de proportionnalité appelée loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \times l \times c \quad (38)$$

Avec  $A$  l'absorbance,  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire (en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ),  $l$  la longueur de la cuve (en cm) et  $c$  la concentration de l'espèce dosée (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ).

La détermination de la concentration d'un élément nécessite une première étape d'étalonnage à partir d'une solution mère de concentration connue afin d'estimer le coefficient de proportionnalité entre  $A$  et  $c$  (la valeur d' $\varepsilon$  ne peut pas être établie par la théorie).

Cette technique est rapide et facile d'utilisation mais elle donne seulement accès aux teneurs d'un élément à la fois. Elle a été principalement utilisée pour doser le silicium dans les tests en soxhlet et soxhlet dérivé.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Cary 50 UV-Vis Varian®. Le verre étudié étant très résistant, les concentrations en solution sont faibles. Pour la gamme de concentrations analysées (0,05 à 5  $\text{mg.L}^{-1}$ ), le silicium est transformé en complexe silico-molybdique jaune puis réduit en bleu de silicomolybdène pour faciliter la mesure de l'absorbance. Pour les mesures, on se place à 820 nm qui est la longueur d'onde d'absorbance maximale de ce

complexe. Les incertitudes liées à la mesure dépendent de la concentration de l'élément à doser : <5% pour la plage 1-4 mg.L<sup>-1</sup> et autour de 15% pour la gamme 0,1-1 mg.L<sup>-1</sup>.

- **Analyse des solutions par ICP-AES**

L'autre partie des analyses des solutions est réalisée par ICP-AES (Inductively coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy). Il s'agit d'une technique de spectroscopie d'émission avec excitation par plasma qui permet d'analyser une grande quantité d'éléments simultanément. Pour ce type d'analyse, l'échantillon est injecté dans un plasma d'argon afin d'être ionisé. Lorsque les atomes excités retournent à leur état fondamental, ils émettent un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. La lumière émise, après amplification par des photomultiplicateurs, est analysée par un ou plusieurs monochromateurs ou par un réseau polychromateur. Pour chaque énergie, l'intensité du rayonnement est proportionnelle à la concentration de l'élément concerné. Par comparaison de cette intensité à un étalon analysé dans les mêmes conditions, on peut donc déterminer la teneur de cet élément dans l'échantillon de départ.

Les analyses de solution par cette méthode ont été effectuées par différents laboratoires : le service central d'analyse du CNRS à Solaize et deux laboratoires du CEA (LCLT et LMAC). Les limites de détection sont de 50 ppb pour Si et Fe, 200 ppb pour Al et Ca, 100 ppb pour Mg et 20 ppb pour B. L'incertitude sur la concentration est liée à sa valeur (3% pour des concentrations supérieures à 2 ppm, 10% entre 0,10 et 2 ppm et 20% entre 0,05 et 0,10 ppm).

- **Caractérisation par MEB-FEG/EDS**

Après lixiviation, les poudres et coupons de verre sont récupérés afin de les observer et constater l'état d'altération. Dans un premier temps, ceux-ci sont analysés par MEB-FEG sans préparation particulière à l'exception du dépôt d'une couche de carbone pour évacuer les charges. Par la suite, ces derniers sont enrobés dans de la résine, polis puis recouverts d'une couche de carbone pour caractériser les pellicules d'altération (analyses EDS et mesures d'épaisseurs). Cette étape peut entraîner un endommagement des échantillons notamment des couches d'altération plus fragiles. Le Raman a parfois été employé en complément afin d'identifier certaines phases précipitées.

Le matériel utilisé pour ces analyses est celui décrit dans le paragraphe C.1.b.

## **b) Expériences intégrales**

La lixiviation du verre en eau pure, en laboratoire, peut permettre de définir certaines de ces caractéristiques (vitesse initiale, vitesse résiduelle...) mais cela ne rend compte ni de l'influence du fer ni des conditions réelles d'altération. Pour apprécier ces effets, une série d'échantillons de verre en présence de fer a été enfouie sur le site de Glinet. Ces expériences ont pour objectif de renseigner sur la chronologie des étapes de l'altération, notamment afin de savoir quand la précipitation des produits de corrosion a lieu. Les échantillons enfouis s'altèrent à la température du sol, c'est-à-dire autour de 10-15°C. Les vitesses d'altération du verre étant très lentes à ces températures, même une longue durée d'expérience ne permet pas de garantir une altération perceptible du verre. Pour cette raison, une autre série d'altération en laboratoire a été menée à une température plus élevée.

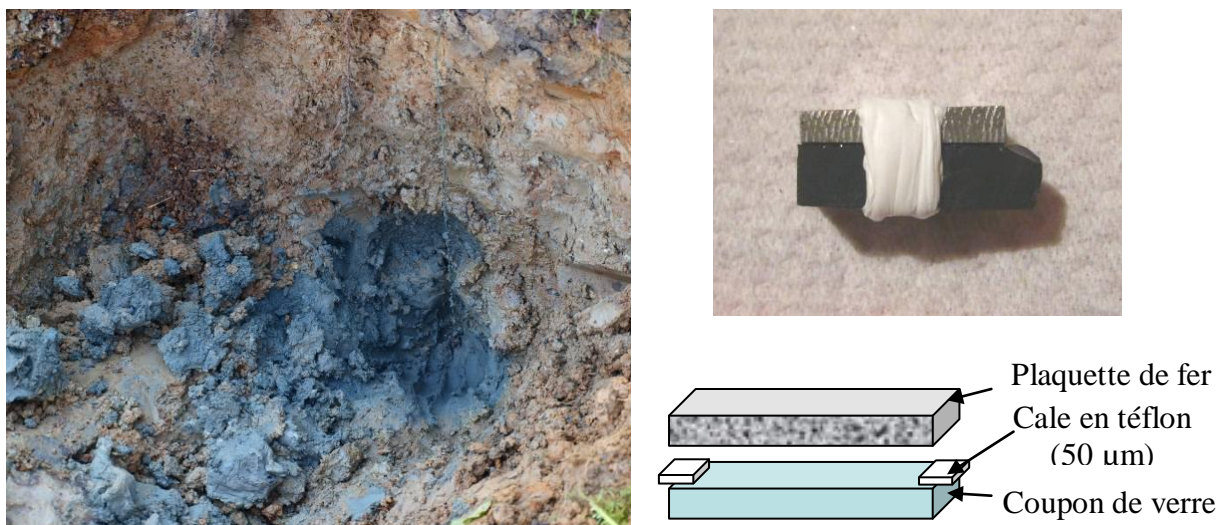
### **Protocole d'altération**

#### Sur le site de Glinet

Pour ces expériences d'altération sur site, des plaquettes de plusieurs millimètres d'épaisseur de verre et de fer ont été assemblées, séparées l'une de l'autre par une cale en téflon de 50  $\mu\text{m}$  afin de simuler une fissure (cf. Figure 42). Cette disposition permet d'avoir à la fois un espace confiné et une source de fer à proximité. Deux types de verre ont été utilisés : un verre représentatif des laitiers de Glinet et du SON68. Il sera ainsi possible de comparer l'influence du fer dans les premiers stades de l'altération pour ces deux cas.

Les échantillons ont ensuite été enfouis à environ 50 cm de profondeur, dans une zone où les analyses indiquent des conditions réductrices (selon les données de la thèse de Saheb, 09) présentant une teinte bleue caractéristique (due à la présence de  $\text{Fe}^{2+}$ ) (cf. Figure 42). Afin de retrouver les assemblages verre/fer en fin d'expérience, ceux-ci ont été attachés à un piézomètre par du fil de nylon.

Après quasiment deux ans dans le sol (638 jours exactement), les échantillons ont été récupérés puis préparés en boîte à gant (mise en résine, découpe et polissage) afin d'avoir des coupes transversales de ces fissures.

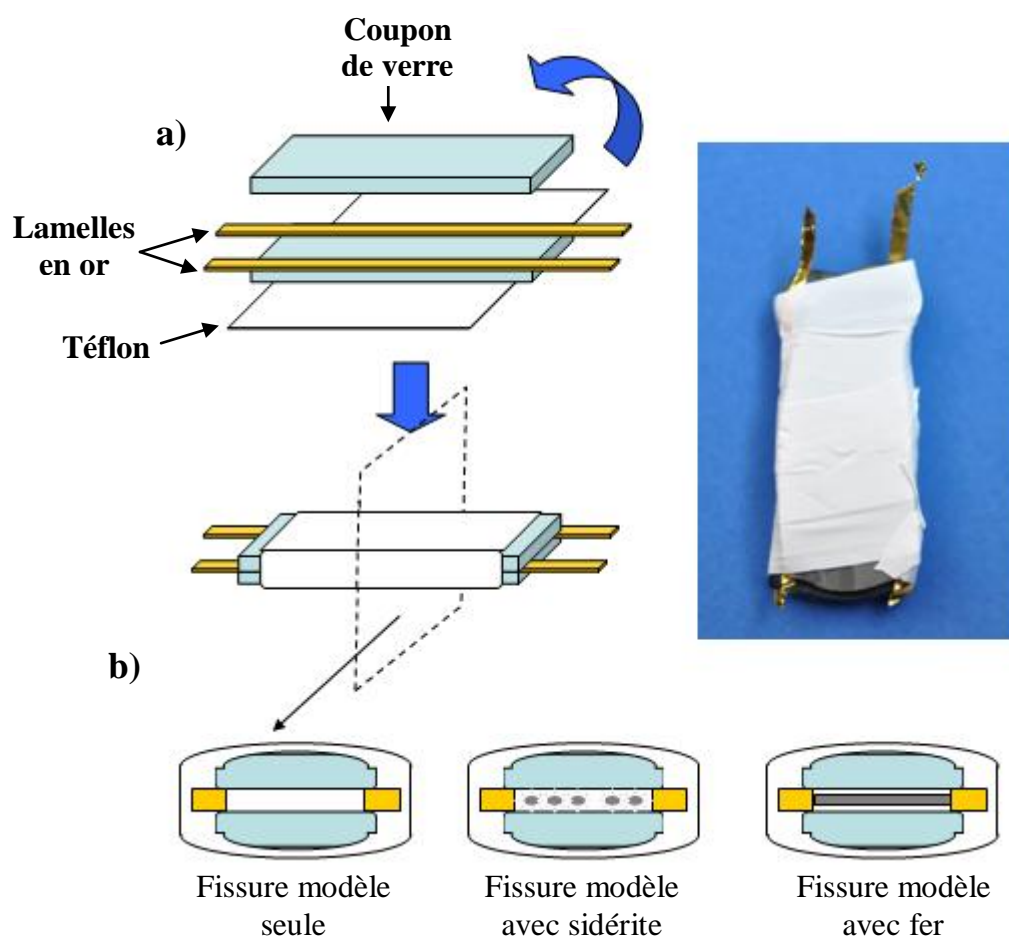


**Figure 42 : Photographie du lieu d'enfouissement des échantillons et exemple d'un assemblage verre/fer (photographie et schéma)**

#### En laboratoire

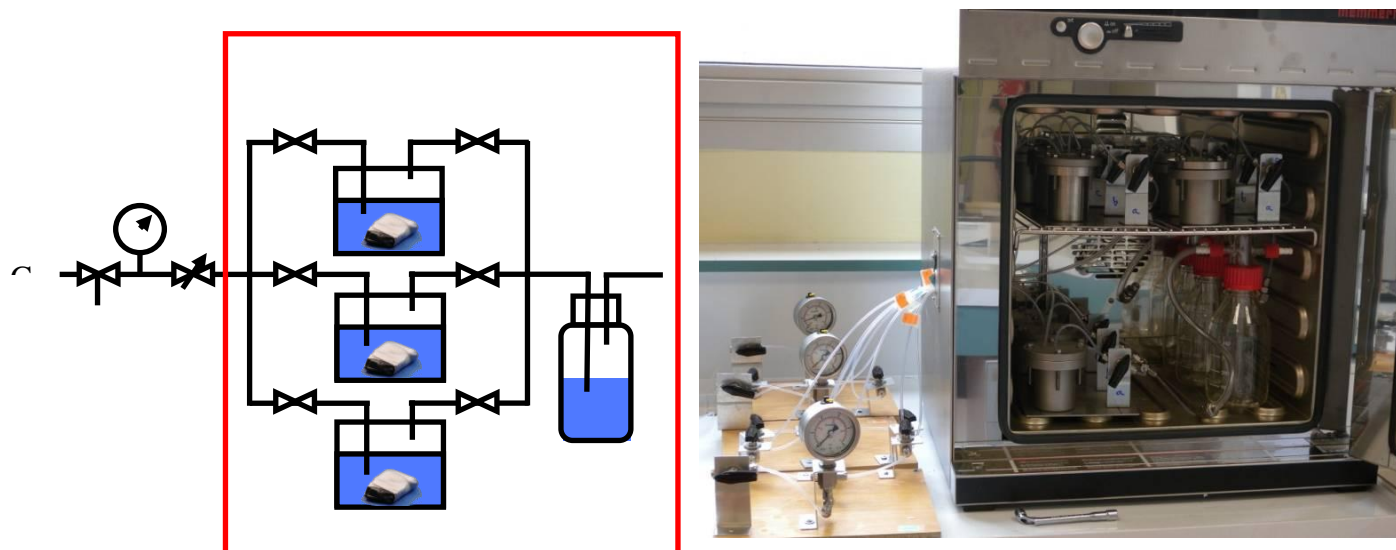
Afin d'accélérer l'altération, une série d'expériences d'altération de fissures modèles a été mise en place en laboratoire à une température plus élevée. Trois cas différents sont envisagés : une fissure simple sans fer ajouté, et deux contenant du fer, sous forme de fer métallique ou sous forme de sidérite. Leur comparaison doit permettre d'apprécier l'effet du fer sur l'altération du verre ainsi que l'influence de la forme sous laquelle il est introduit. Ces expériences rendent aussi compte de l'impact du couplage entre chimie et transport.

Pour simuler la fissure modèle, deux coupons de verre polis de dimension 2 cm x 1 cm x 2 mm sont assemblés et maintenus espacés par des lamelles en or (inertes chimiquement) de 10 µm d'épaisseur. Une fissure de 10 µm d'ouverture est ainsi obtenue (cf. Figure 43). L'ensemble est enveloppé dans une bande de téflon afin de tenir le tout en place et d'imposer la circulation de l'eau par la largeur. Dans les expériences avec du fer, ce dernier est soit introduit sous forme de feuille de 8 µm d'épaisseur dans le cas du fer métal, soit sous forme de poudre synthétisée en laboratoire dans le cas de la sidérite.



**Figure 43 : Préparation d'une fissure modèle (schéma et photographie) (a) et vues en coupe des différentes expériences (b)**

Chaque fissure modèle est placée dans un autoclave hermétique contenant de l'eau synthétique représentatif du site de Glinet (selon le protocole établi par Saheb lors de sa thèse, 09/cf. Annexe 5). Le milieu est désaéré avant le lancement de l'expérience par bullage de  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  ce qui assure par la suite une atmosphère anoxique. Afin de compenser les pertes dues aux fuites, du gaz est réintroduit chaque semaine dans le système jusqu'à atteindre une surpression de 1,5 bar. Cela permet de maintenir une concentration quasi constante en carbonate en solution (et donc de ne pas être en condition limitante vis-à-vis de cette espèce) sans avoir besoin de renouveler l'eau. Le montage est maintenu à  $50^\circ\text{C}$  dans une étuve afin d'accélérer les réactions d'altération que l'on sait être lentes grâce à l'étude précédente (cf. Partie IV.A), tout en limitant les risques de changer les mécanismes. Le schéma et la photographie du dispositif expérimental sont présentés en Figure 44.



**Figure 44 : Schéma et photographie du dispositif expérimental**

Deux séries d'échantillons ont été analysées après 3 et 7 mois d'immersion, et une expérimentation est encore en cours. Lors de l'arrêt d'une série d'autoclaves, les fissures modèles sont séchées, mises en résine et coupées dans le sens de la longueur avant d'être polies. L'intégralité de ces opérations est effectuée en boîte à gant afin de limiter au maximum l'oxydation des échantillons.

### **Techniques d'analyses**

Les coupes transversales préparées à la fin des expériences d'altération sur site et en laboratoire sont caractérisées par MEB-FEG/EDS, MET et par Raman selon la démarche explicitée dans le paragraphe C.1.b.

- **Microdiffraction des rayons X**

Lorsque les données Raman ne permettent pas d'identifier de façon précise la nature des phases (peu de phases cristallisées et dispersées dans un volume de résine important), la microdiffraction des rayons X a été employée. Le faisceau reste de taille micrométrique (largeur à mi-hauteur :  $30 \times 50 \mu\text{m}^2$ ) mais la surface analysée est plus importante ce qui permet d'analyser davantage de matière, et notamment des cristaux ponctuels, ce qui n'est pas nécessairement le cas avec une technique locale comme le Raman.



Le montage de microdiffraction de rayons X mis en place au LAPA comporte un générateur de rayons X, un système de visualisation et un détecteur de rayons X. De plus, le dispositif est couplé avec un système d'analyse élémentaire par microfluorescence X qui permet de repérer les produits de corrosion riches en fer et de positionner le faisceau sur cette zone d'intérêt.

Le générateur de rayons X est constitué d'un filament qui génère des électrons et d'une cible, tous deux placés dans une enceinte sous vide. Lorsque les électrons atteignent la cible (appelée aussi anode), celle-ci produit des rayons X d'énergie caractéristique de l'élément qui la compose. Dans notre cas, la cible est une anode tournante au Molybdène ( $\lambda_{K\alpha 1} = 0,7093 \text{ \AA}$ ,  $E_{K\alpha 1} = 17,48 \text{ keV}$ , flux  $\sim 10^6 \text{ photon.s}^{-1}$ ). Avec une différence de potentiel de 55 kV entre le filament et l'anode et un courant de 21 mA, la puissance est seulement de 1,555 kW ce qui permet de travailler en foyer fin (100  $\mu\text{m}$ ). Une optique composée d'un miroir recouvert d'une multicouche (W/Si) est placée en sortie du générateur afin de rendre monochromatique le faisceau de rayons X généré (en éliminant la raie  $K\beta$ ). Enfin, un diaphragme en platine permet de restreindre le diamètre de ce faisceau à une taille de 30  $\mu\text{m}$ .

Les détecteurs utilisés sont un SDD (Silicon Drift Detector), détecteur à base de semi-conducteur sous forme de cristal de silicone pour la microfluorescence X et un détecteur 2D de type « image plate » (Fuji) pour la microdiffraction des rayons X.

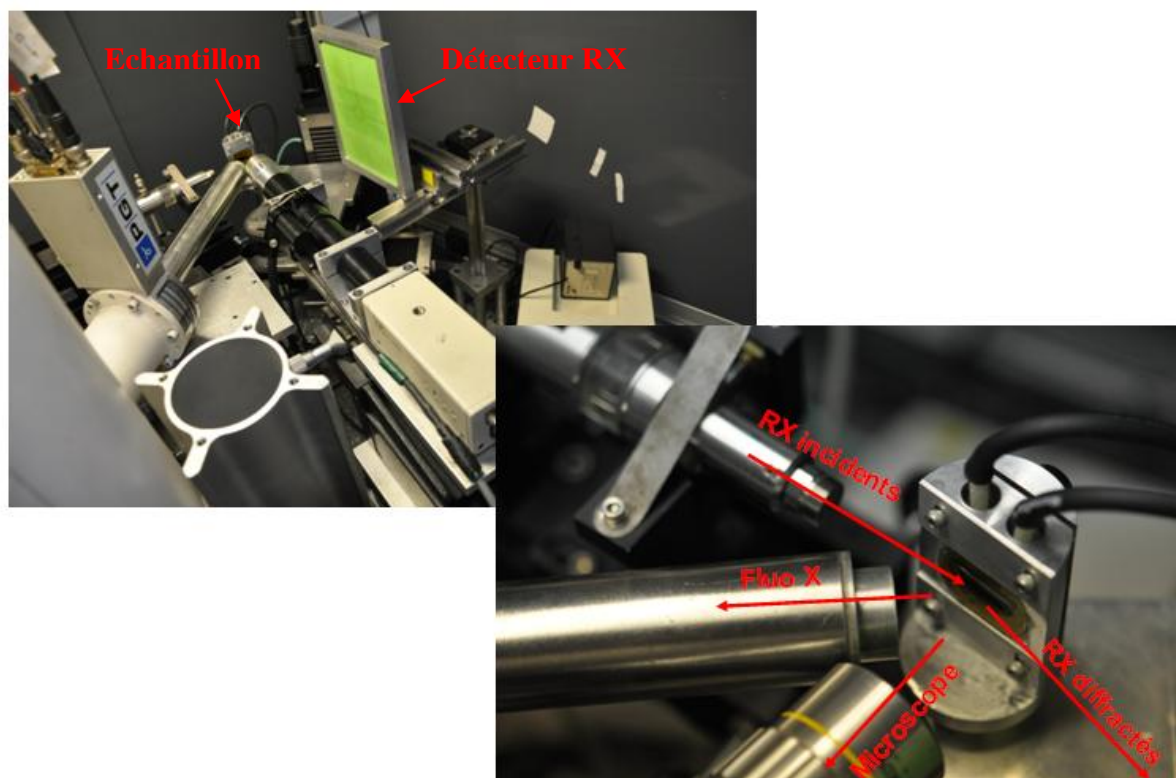
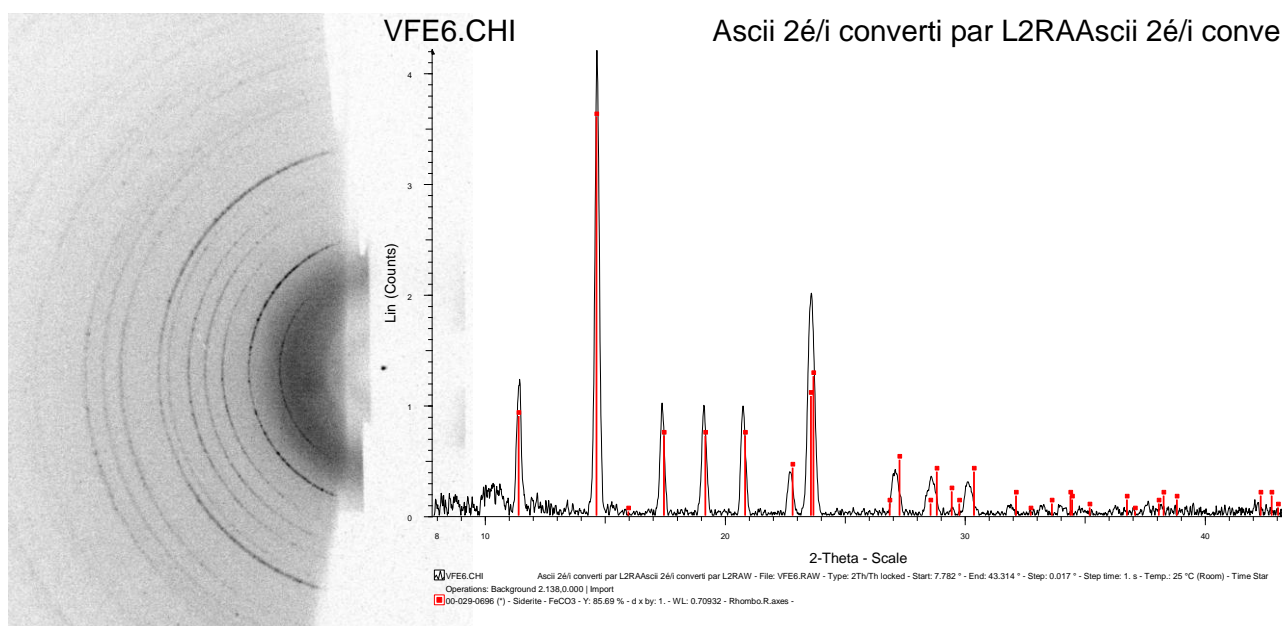


Figure 45 : Photographie du montage de microdiffraction des rayons X



Afin de protéger les échantillons d'une oxydation à l'air, ceux-ci sont recouverts d'un film de capton et balayés par un flux d'azote durant toute la durée des analyses (l'acquisition d'un diffractogramme est de l'ordre de quelques heures). Pour la microdiffraction, les analyses se font par réflexion en incidence rasante. Une fois le diffractogramme acquis, celui-ci est numérisé par un scanner Molecular Dynamic pour pouvoir être exploité. L'image obtenue présente des cercles de diffraction en deux dimensions qui sont, dans un premier temps, intégrés afin d'obtenir un diagramme donnant l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction (cf. Figure 46). Cette opération est réalisée par le programme FIT2D (version 12.077, A.P Hammersley) développé à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Le diagramme est alors exploitable à l'aide du logiciel de traitement DiffraPlus Eva. Après calibration sur un composé de référence (silicium ou alumine), les pics de diffraction sont indexés ; leurs positions et intensités peuvent être comparées à celles données par la base de données JCPDS afin d'identifier les phases cristallines.



**Figure 46 : Exemple de cliché de diffraction et du diagramme obtenu après intégration**

- **Analyse de solutions par ICP-AES**

Les solutions contenues dans les autoclaves des expériences en laboratoire sont aussi récupérées après l'arrêt de chaque série. Celles-ci sont analysées par ICP-AES de la même façon que précédemment, pour les expériences en eau pure.

### c) Le code géochimique JCHESS

La modélisation thermodynamique peut être utilisée pour identifier les domaines de stabilité des espèces dans des conditions environnementales précises. On peut ainsi vérifier la cohérence entre l'identification, par des techniques de caractérisation, des phases précipitées et les prévisions thermodynamiques calculées par des codes géochimiques.

Les modélisations sont établies à l'aide du code de spéciation chimique CHESS, développé par l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris et de son interface graphique JCHESS. Ce code permet de modéliser des systèmes aqueux complexes, en calculant la spéciation de chaque espèce en solution selon les conditions fixées (pH, Eh...) et les indices de saturation des minéraux. Le calcul de spéciation est basé sur différentes lois comme l'équation de conservation de la matière, la loi d'action de masse ou la loi de Van't Hoff (Van der Lee et De Windt, 02).

L'indice de saturation (IS) correspond au logarithme du rapport entre le produit des activités ioniques  $Q$  et la constante de solubilité  $K$  de la phase :

$$IS = \log\left(\frac{Q}{K}\right)$$

Si  $IS < 0$ , la solution est sous-saturée par rapport au minéral ; il y a dissolution de ce minéral

Si  $IS = 0$ , la solution et le solide sont à l'équilibre

Si  $IS > 0$ , la solution est sursaturée par rapport à cette phase, celle-ci va donc précipiter

Il est aussi possible de recalculer le pH à partir des concentrations en espèces mesurées expérimentalement. Ce calcul suppose une balance ionique entre les cations et les ions  $\text{OH}^-$ . Les résultats peuvent permettre de tester la validité des analyses chimiques.

La base de données thermodynamiques associée est la base CTDP (CTDP, 2003) complétée par les données acquises ces dernières années par le LCLT. Lors des calculs, l'intégralité des données n'est pas utilisée : une sélection est effectuée en fonction des connaissances sur le système étudié. Par exemple, les phases hautes températures comme la wüstite ou les silicates de calcium hydratés sont éliminées, la pyrite qui semble ne se former que si elle est catalysée par une activité microbiologique dans les objets archéologiques et les complexes organiques ne sont pas pris en compte dans les modélisations des expériences en laboratoire...



## **Chapitre III**

# **Altération à long terme : Caractérisation du système archéologique**



## **Chapitre III : Altération à long terme**

### **Caractérisation du système archéologique**

Les laitiers étudiés ici se présentent sous forme de blocs fracturés, partiellement vitreux (cf. partie II.B.1.c). Une première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude du réseau de fissures au sein duquel se produit l'altération du verre (répartition et géométrie des fissures puis circulation de l'eau dans le réseau).

Dans une deuxième partie, on présentera la caractérisation du verre sain: sa composition et sa microstructure seront alors détaillées.

Ensuite, une large partie de ce chapitre concernera la description des différents faciès d'altération dans les fissures. Pour finir, on étudiera les variations d'épaisseur du verre altéré pour un grand nombre de fissures.

#### **A. Caractérisation du réseau de fissures**

##### **1. Description générale du réseau**

Bien connaître le réseau de fissures, sa distribution aussi bien que sa connectivité, est un point important pour comprendre l'altération de ce système. On sait par exemple que le couplage entre chimie et transport peut fortement influencer les faciès et les vitesses de corrosion au sein des fissures.

Deux approches différentes ont été adoptées pour caractériser ce réseau. D'une part, une étude directe sur coupes transversales par microscopies optique et électronique a donné un premier aperçu de son organisation. D'autre part, afin d'appréhender la complexité du réseau de fissures en 3D, des observations en tomographie des rayons X sur plusieurs échantillons à différentes échelles ont aussi été effectuées.

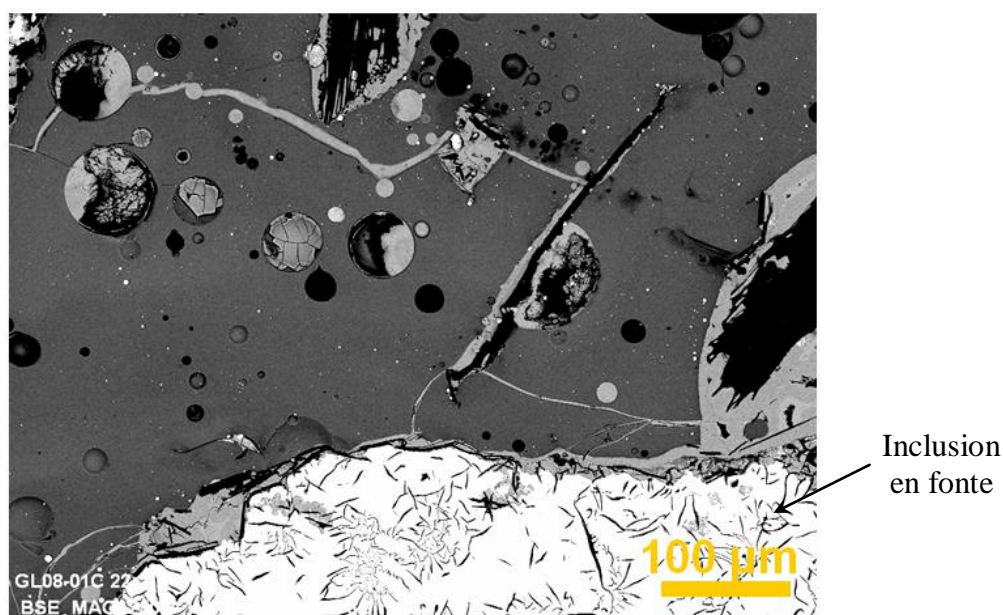
Ces deux méthodes sont fortement complémentaires. En effet, la résolution de la tomographie X est inversement proportionnelle à la taille des échantillons. Ainsi, si on sonde des blocs de laitier de 10-20 cm de longueur (leur taille usuelle), il est impossible de visualiser les fissures de taille inférieure à la dizaine de micromètres et qui, pourtant, sont majoritaires. En revanche, l'observation de sections polies, bien qu'étant limitées à 2 dimensions, permet d'atteindre les échelles d'observation des fissures au sein d'un bloc (cf. Figure 47).

Nous avons pu observer par cette méthode, appliquée au bloc GL08-11, que les laitiers ne sont pas fracturés de façon uniforme. Les fissures sont majoritairement situées dans les parties vitreuses. Certaines traversent les blocs sur toute leur longueur mais le plus souvent, les zones densément fissurées sont restreintes et localisées sur les bords extérieurs des laitiers. Les tailles d'ouverture des fissures sont très variables : elles peuvent aller de 100 nm jusqu'à 100  $\mu$ m. Aucune distribution particulière des fissures, par exemple en fonction de leur ouverture, n'a pu être mise en évidence ; fines et larges fissures se concentrent dans les mêmes zones sans organisation évidente. Cependant, même si la répartition dans le bloc paraît souvent aléatoire et hétérogène, toutes les fissures semblent connectées entre elles. D'autre part, un grand nombre débouchent sur l'extérieur offrant ainsi à l'eau un accès potentiel à l'intégralité du réseau.



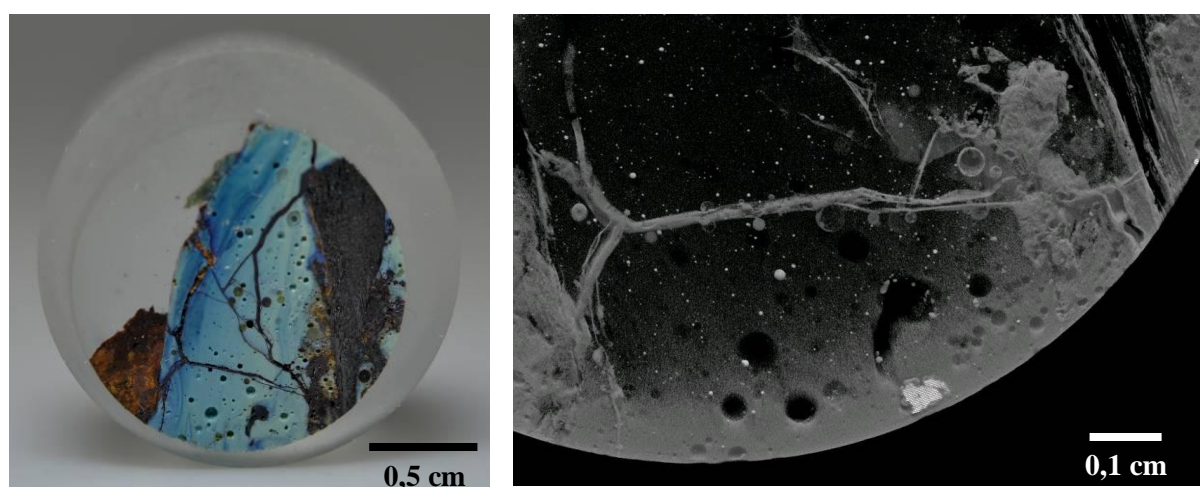
**Figure 47 : Photographie d'un tronçon du bloc GL08-11 et localisation d'un échantillon prélevé pour tomographie**

On constate aussi que les fissures rejoignent les inclusions métalliques présentes dans la matrice vitreuse comme sur la Figure 48. Ainsi, l'eau qui pénètre dans le réseau de fissures parvient jusqu'à ces inclusions et les corrode. On notera cependant qu'elles ne sont généralement pas entièrement corrodées.



**Figure 48 : Image MEB-FEG d'une coupe transversale de l'échantillon GL08-01C**

Des échantillons d'une taille de l'ordre du  $\text{cm}^3$  provenant du laitier GL08-11 ont été analysés par tomographie des rayons X et permettent d'avoir une vue globale du réseau, au détriment de la résolution. Les images acquises permettent de constater que l'essentiel du réseau de fissures est rempli de matière, et ce, même au cœur des échantillons. Nous verrons dans la partie II.C.1 qu'il s'agit essentiellement de carbonates de fer issus de la corrosion des inclusions métalliques. La reconstitution en 3 dimensions du bloc analysé permet de ne faire apparaître que la matière comblant le réseau et les phases de densités proches (cf. Figure 49).

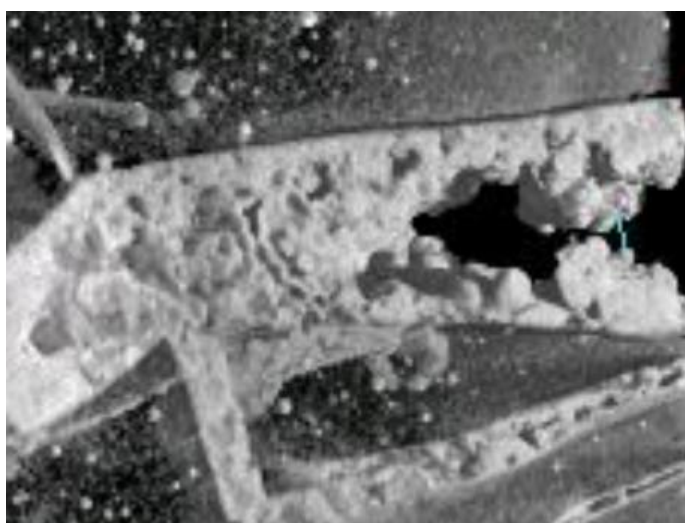


**Figure 49 : Photographie de l'échantillon prélevé dans le bloc GL08-11, visualisation par microtomographie X du réseau de fissures**



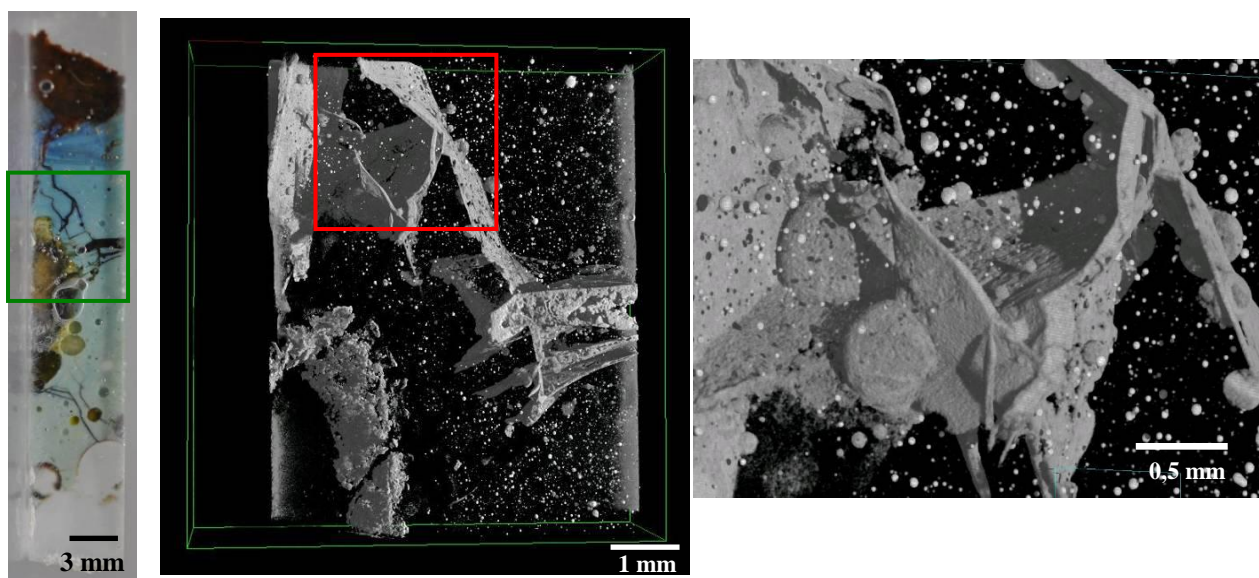
Certaines fissures, notamment les plus larges, ne sont cependant pas entièrement comblées. Comme cette technique nécessite une préparation limitée (pas de polissage), on peut supposer que le réseau de fissures n'a pas été perturbé. Il est donc très probable que les lacunes de matière dans les fissures ne soient pas dues à la préparation des échantillons.

Ainsi il est intéressant de noter que les plus larges fissures (ouverture supérieure à 60  $\mu\text{m}$ ) ne sont que partiellement remplies de produits de corrosion qui ne font que tapisser les bords. On peut supposer d'ores et déjà que la germination des produits de corrosion a tendance à s'amorcer depuis les bords des fissures. De plus, certaines images montrent que la croissance s'effectue sous forme de nodules sphériques (cf. Figure 50). Comme les fissures larges sont souvent localisées sur le pourtour du laitier, une cause de cet espace vacant au centre des fissures pourrait être un confinement insuffisant en raison du renouvellement de l'eau.



**Figure 50 : Visualisation d'une fissure non comblée à partir des images de microtomographie des rayons X**

La tomographie de plus petits échantillons permet d'atteindre une meilleure résolution (jusqu'à 4  $\mu\text{m}$ ) et de révéler ainsi des fissures plus fines. L'observation de ces échantillons, dont un exemple est présenté en Figure 51, confirme l'existence d'un réseau tridimensionnel de fissures assez fortement connectées.



**Figure 51 : Photographie d'un petit échantillon et visualisation du réseau à partir des images de microtomographie des rayons X**

Les fissures en forme de nappes incurvées traversent l'échantillon et se rejoignent en de multiples endroits formant ainsi un réseau complexe. Cette visualisation montre aussi que les cavités sont connectées au réseau de fissures ce qui explique la présence de produits de corrosion en leur sein. La Figure 51 rend également compte de la forte densité de billes métalliques micrométriques qui constellent le bloc.

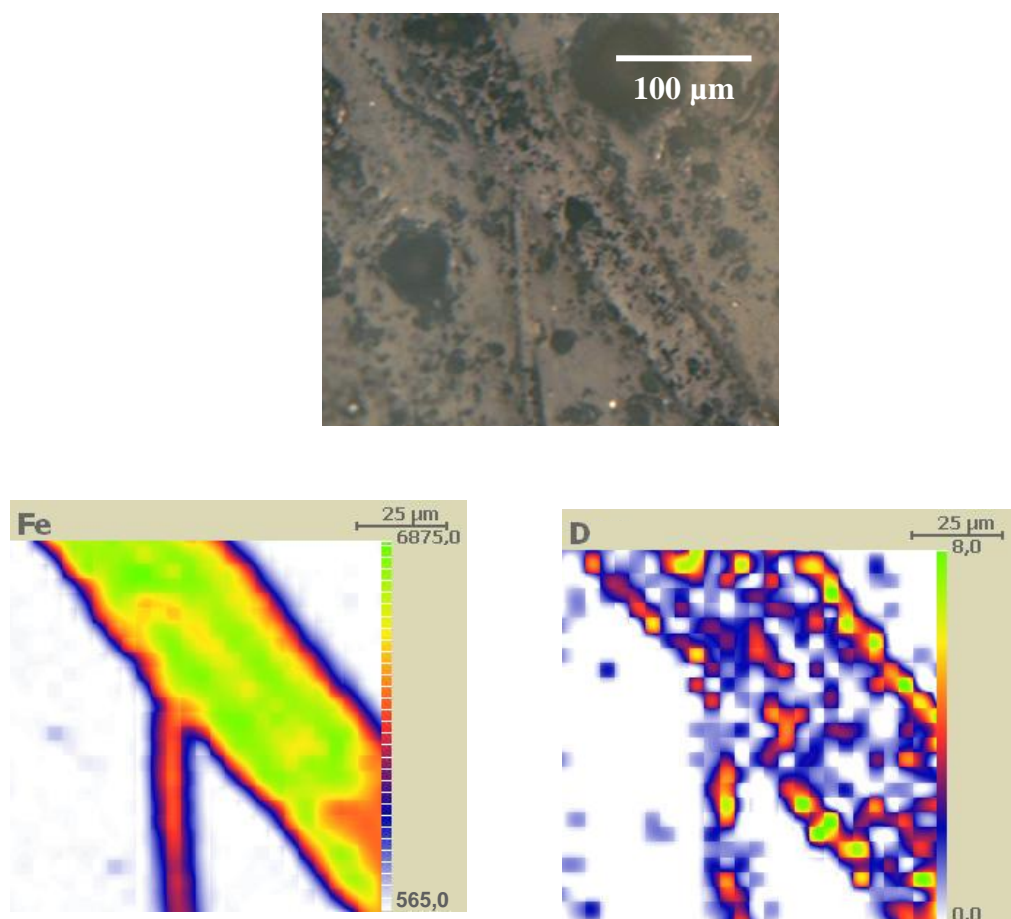
**Dans les laitiers, les fissures, dont la taille d'ouverture peut varier entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$ , ont des formes complexes et présentent de très nombreux points d'interconnexion. Aucune organisation particulière n'a pu être décelée dans le réseau qu'elles forment. Celui-ci débouche sur l'extérieur et permet donc l'accès à l'eau du site. Des produits de corrosion comblent une grande partie de ce réseau, même si les plus larges fissures, essentiellement sur les bords des laitiers, ne le sont pas entièrement.**

## **2. Colmatage et circulation de l'eau**

Comme les fissures sont partiellement comblées par la précipitation de produits de corrosion, on peut se demander si cette dernière n'aurait pas entraîné un ralentissement important voire l'arrêt des processus d'altération du verre. C'est pourquoi, afin de déterminer si l'eau circule dans le réseau colmaté, des expériences ont été réalisées à l'aide d'un marquage à l'eau deutérée dans laquelle plusieurs blocs de laitiers archéologiques ont été immergés suivant la méthodologie décrite dans la partie II.C.1.a. Les temps d'immersion (de l'ordre de la semaine)

ont été calculés à partir du coefficient d'autodiffusion de l'eau pour permettre à celle-ci de pénétrer par diffusion dans l'intégralité du réseau initialement saturé en eau. La pénétration du D<sub>2</sub>O dans l'échantillon a ensuite été visualisée par réaction nucléaire sur la microsonde nucléaire du SIS2M.

La Figure 52 présente les résultats obtenus pour un exemple de fissures de l'échantillon GL10-05, identiques à ceux obtenus pour le laitier GL10-04.



**Figure 52 : Microphotographie optique, cartographies extraites des spectres PIXE du Fer (raie K alpha) et NRA du deutérium sur une coupe transversale de l'échantillon GL10-05 après immersion dans de l'eau deutérée**

Afin de repérer les fissures colmatées par les produits de corrosion, une cartographie de répartition du fer est extraite du spectre PIXE dans la zone étudiée. Dans cet échantillon, les produits de corrosion ont été également identifiés par microspectrométrie Raman<sup>1</sup> : il s'agit de sidérite (FeCO<sub>3</sub>).

<sup>1</sup> L'analyse détaillée des produits de corrosion est présentée au paragraphe II.C.1.

Le deutérium n'est pas présent dans le verre sain. En revanche, il est détecté dans la totalité des fissures de l'échantillon analysé, quelle que soit leur localisation dans l'échantillon et leur épaisseur (cf. Figure 53). Or, ce deutérium ne peut pas faire partie de la structure de la sidérite (qui ne contient pas d'hydrogène). Il est donc très probablement localisé dans les pores de cette phase. Cette perméabilité des carbonates de fer avait déjà été constatée par Saheb (09) sur les couches de produits de corrosion de clous provenant du même site archéologique. Il apparaît ainsi que le transport de l'eau n'est pas ou peu limité par l'ouverture des fissures. La précipitation des produits de corrosion ne semble pas avoir un effet de ralentissement très important sur la circulation de l'eau au sein du réseau de fissures. Comme toutes les fissures sont connectées entre elles et qu'une partie débouche sur l'extérieur (cf. Partie III.A.1), le réseau peut donc rapidement être saturé en eau.

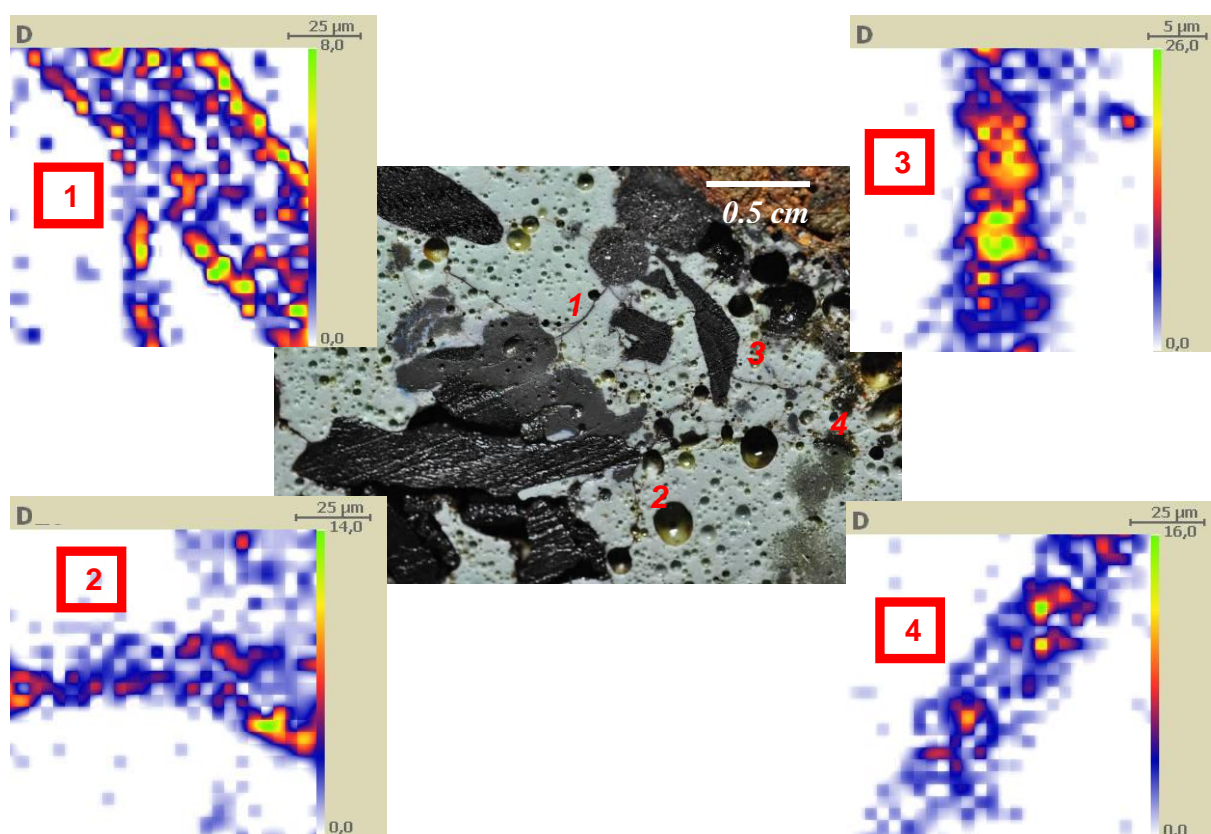


Figure 53 : Photographie de l'échantillon GL10-05 et cartographies de répartition du deutérium

Les expériences de marquage par  $D_2O$  montrent que l'eau circule facilement à travers le laitier, et ce, malgré la présence de produits de corrosion dans les fissures. L'eau est donc disponible à tout moment et on peut supposer que les laitiers ont été altérés dès le début de leur enfouissement.

## B. Caractérisation du verre sain

### 1. Echelles millimétrique et micrométrique

La matrice vitreuse non altérée a été analysée par MEB-EDS sur 18 échantillons provenant de 10 blocs différents (cf. Tableau 7). Les résultats présentés correspondent à la moyenne obtenue pour 5 à 10 analyses sur des surfaces de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  en différents endroits de chaque échantillon. Malgré une certaine variabilité, tous les verres analysés sont composés des mêmes oxydes de base. Dans tous les cas, le verre est constitué de silicate de calcium, riche en fer et en aluminium. Il est caractérisé par une teneur en  $\text{SiO}_2$  majoritairement comprise entre 62 et 77 % massique, en  $\text{CaO}$  entre 13 et 25 % massique, en  $\text{FeO}$  entre 0 et 9 % massique et en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 5 et 9 % massique. Le verre contient aussi une faible proportion d'oxydes de potassium, magnésium et manganèse (respectivement de l'ordre de 2, 1 et 0,5 % massique).

Les variations de composition observées entre les laitiers s'expliquent par le fait qu'il s'agissait de déchets dont la maîtrise de la composition importait peu. Cependant, au sein d'un même bloc, les fluctuations sont souvent moindres étant donné qu'il provient d'une unique opération de réduction de minerai dans le haut fourneau.

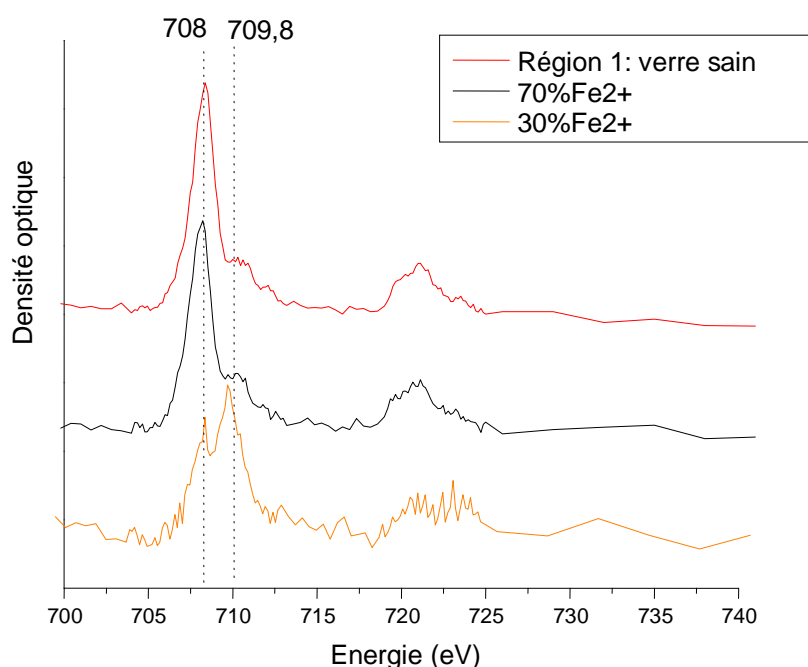
Le laitier étant formé à partir de la gangue du minerai, la nature de celui-ci influe sur la composition du verre obtenu. La prédominance du silicium et la présence des différentes impuretés peut ainsi s'expliquer par la composition des matières premières. La forte teneur en calcium, quant à elle, suggère l'utilisation d'un fondant calcaire dans le but d'abaisser la viscosité des déchets. Ceci a par ailleurs été montré, pour les laitiers de Glinet, par Desaulty (08).

L'analyse par RMN (cf. Annexe 3) de l'environnement de l'aluminium a montré que cet élément se trouvait en coordinence 4 comme souvent observé au sein des verres (Mysen, 05). L'environnement du fer dans le verre sain, quant à lui, a été étudié par spectrométrie Mössbauer et analyses STXM. Les résultats Mössbauer sur un échantillon archéologique montrent que 95% du fer se trouve sous forme  $2+$  et 5% à l'état  $\text{Fe}^0$  (cf. Annexe 2). Ce dernier environnement est dû à la présence des billes de métal dans le laitier qui n'ont pu être éliminées des échantillons avant l'analyse.

La Figure 54 montre un exemple des spectres NEXAFS obtenus au seuil  $\text{L}_{2,3}$  du fer sur le verre sain par STXM. Les spectres obtenus sur tous les échantillons archéologiques présentent une contribution majoritaire à 708 eV, caractéristique de la présence de  $\text{Fe(II)}$  (cf. § II.C.1.b).



Nous avons comparé ce spectre avec ceux obtenus sur des échantillons de verre dont la valence du fer a été déterminée sur poudre par spectrométrie Mössbauer. Ces références ont été obtenues lors des essais d'élaboration du verre synthétique et présentent donc une composition et une structure proche des verres archéologiques étudiés. La comparaison avec ces verres de référence contenant 30 et 70% de Fe(II), montre clairement que la contribution à 709,8 eV des échantillons archéologiques est moins importante que sur le verre à 30% de Fe(III). Ces résultats indiquent donc que le fer présent dans le verre sain est à plus de 70% sous forme Fe(II). La valence 2 pour les oxydes de fer piégés dans la matrice vitreuse peut être expliquée par les conditions de formation du verre liées au milieu réducteur vis-à-vis du fer qui régnait dans le haut fourneau.



**Figure 54 : Spectres NEXAFS obtenus au seuil L<sub>2,3</sub> du fer pour le verre sain d'un objet archéologique et pour deux verres de référence**

**Toutes les parties vitreuses des laitiers archéologiques sont essentiellement constituées de silice et d'oxyde de calcium. Elles contiennent aussi de l'aluminium en coordinence 4 et du fer sous forme divalente.**

Bloc	Echantillon	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO
GL96-182	GL96-182	61,9 ± 0,4	18 ± 0,2	8,5 ± 0,2	4 ± 0,3	2,6 ± 0,1	2,2 ± 0,2	2,9 ± 0,1
GL06-02	GL06-02	65 ± 1,1	21,7 ± 0,4	6,8 ± 1,1	3,3 ± 0,5	1,6 ± 0,1	0,6 ± 0,6	1,0 ± 0,3
GL07-01	GL07-01	63,7 ± 0,6	25,1 ± 0,9	7,7 ± 0,2	0,2 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1 ± 0,1	0,8 ± 0,1
GL08-01	GL08-01A	66,9 ± 3,8	16,9 ± 2,0	7,5 ± 0,6	5,4 ± 2,4	1,9 ± 0,2	1,1 ± 0,1	0,2 ± 0,4
	GL08-01B	66 ± 1,3	17,4 ± 0,2	7,4 ± 0,2	5,5 ± 1,0	1,8 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,6 ± 0,1
	GL08-01C	71,4 ± 3,7	15,6 ± 3,3	7,9 ± 0,4	1,8 ± 2,1	2,2 ± 0,6	1,1 ± 0,2	0,1 ± 0,4
GL08-02	GL08-02	63,7 ± 1	18 ± 0,7	7,1 ± 0,1	7,3 ± 0,8	2,1 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1
GL08-03	GL08-03	68,2 ± 1,8	16,6 ± 1,7	6,6 ± 0,3	4,8 ± 3,4	2,3 ± 0,2	1,4 ± 0,1	0 ± 0,2
GL08-07	GL08-07A	67,6 ± 2,9	16 ± 1,3	7,3 ± 0,8	5,8 ± 3,4	2,3 ± 0,4	0,9 ± 0,3	0,1 ± 0,4
GL08-09	GL08-09B2	64,3 ± 0,7	20,7 ± 0,1	7,2 ± 0,2	4,4 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,2 ± 0,6
	GL08-09C	65,9 ± 0,3	14,6 ± 1,2	8,5 ± 0,4	7,1 ± 1,4	2,1 ± 0,2	1,2 ± 0,1	0,6 ± 0,2
GL08-10	GL08-10A1	70,4 ± 2,4	18,5 ± 2,4	5,1 ± 0,2	2,8 ± 0,6	2 ± 0,5	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,8
	GL08-10Br	76,5 ± 4,5	12,9 ± 4,0	5,8 ± 0,2	1,2 ± 0,6	2,5 ± 0,6	0,6 ± 0,2	0,6 ± 0,7
GL08-11	GL08-11-F-2	64,8 ± 0,9	18,5 ± 0,6	6,3 ± 0,3	7,3 ± 1,1	2,3 ± 0,2	0,7 ± 0,1	nd
	GL08-11-F-3	64,7 ± 2,9	17,7 ± 2,5	6,4 ± 0,2	7,8 ± 1,1	2,4 ± 0,4	0,9 ± 0,2	nd
	GL08-11-F2-1	64,8 ± 1,2	17,5 ± 0,5	6,8 ± 0,2	7,5 ± 1,4	2,3 ± 0,1	1,1 ± 0,1	nd
	GL08-11-F2-4	64 ± 0,5	17,7 ± 0,5	6,3 ± 0,1	9,1 ± 0,8	2,2 ± 0,1	0,7 ± 0,1	nd
	GL08-11-F2-6	64,6 ± 1,2	16,8 ± 2,6	6,6 ± 0,4	8,8 ± 1,4	2,3 ± 0,3	0,8 ± 0,1	nd

**Tableau 7: Composition chimique du verre sain déterminée par MEB-EDS (en %massique d'oxyde)**

**Moyenne pour 5 à 10 pointés et écart-type (la précision de la mesure est d'environ 1%)**

## 2. Echelle sub micrométrique

Les données thermodynamiques présentées sous la forme d'un diagramme ternaire des principaux oxydes du verre étudié (par exemple le ternaire CaO-FeO-SiO<sub>2</sub> de la Figure 55) peuvent renseigner sur différents aspects de la microstructure des laitiers.

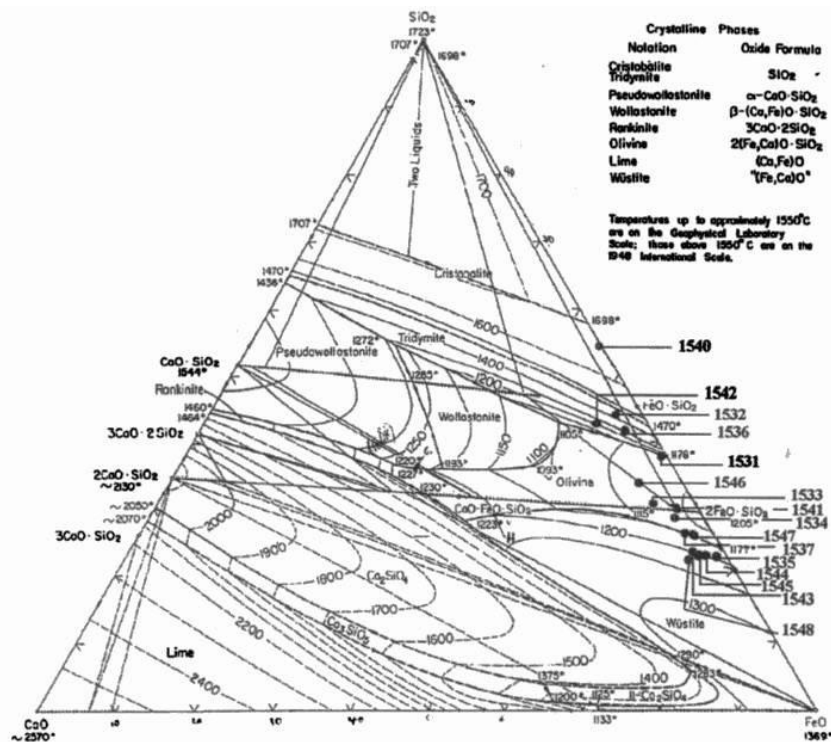


Figure 55 : Diagramme ternaire CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>

La proximité des domaines de stabilité de la cristobalite, de la wollastonite et de la pseudowollastonite explique ainsi la présence de ces phases dans les zones cristallisées des laitiers. En effet, les compositions et les températures de formation sont très proches de celles correspondant au verre étudié. Par ailleurs, la totalité des compositions mesurées dans les zones vitreuses appartiennent à un domaine connu pour son immiscibilité (Eriksson, 93 ; Veksler et al., 07). Pour ces systèmes, deux compositions différentes permettent de minimiser l'enthalpie libre du système. Ainsi, le matériau se sépare en deux verres différents, ayant chacun des propriétés spécifiques.

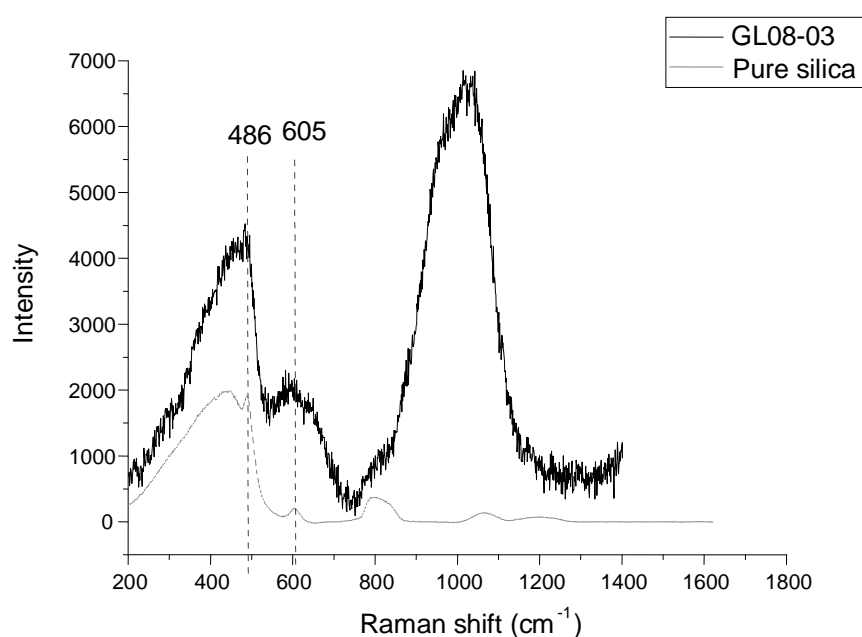
La spectroscopie Raman a permis de confirmer cette hypothèse. Les spectres obtenus par cette technique dans les zones de verre non altéré des différents échantillons de laitiers présentent tous une allure similaire avec de larges bandes, caractéristiques d'un matériau vitreux (cf. Figure 56). Deux bandes principales sont observées, l'une autour de 500 cm<sup>-1</sup> et l'autre autour de 1000 cm<sup>-1</sup>. Le premier massif est composé de deux bandes plus fines à 486 et 605 cm<sup>-1</sup> que



l'on peut relier à la structure de la silice. On associe généralement ces bandes aux vibrations des structures en anneaux de la silice, respectivement à 4 et 3 tétraèdres (McMillan, 84; Matson, 83). Elles correspondent à de la silice amorphe. En effet, une silice cristallisée possède une structure annulaire à 6 tétraèdres. Dans le cas de matériaux vitreux, la perturbation de l'ordre par des défauts locaux explique la vibration de cycles plus petits de tétraèdres.

L'autre région, autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , est celle des modes d'élongation internes des tétraèdres de silice (Furokawa, 81). Le massif peut être décomposé en 5 bandes correspondant aux tétraèdres reliés de 0 à 4 oxygènes pontants, c'est-à-dire aux différentes conformations  $Q_n$ . Ce massif rend donc compte de la dépolymérisation du réseau vitreux.

Ainsi, les spectres Raman semblent confirmer la présence de deux phases vitreuses différentes : d'un côté un verre uniquement constitué de silice et de l'autre, un verre silicaté dépolymérisé.

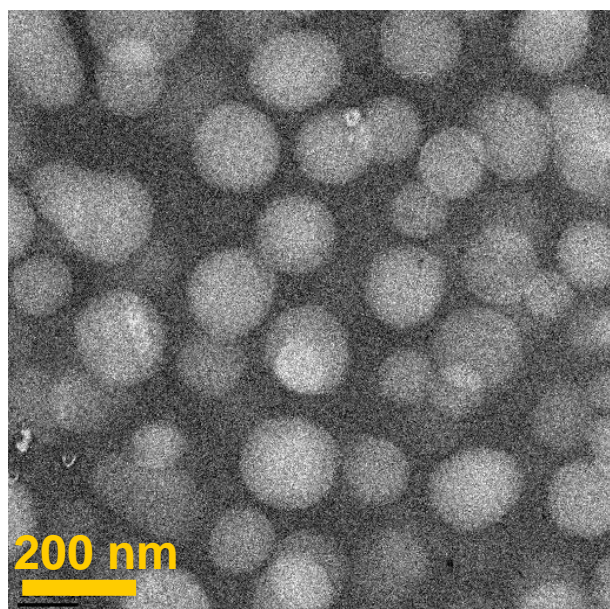


**Figure 56 : Spectre Raman du verre sain sur l'échantillon GL08-03 comparé à celui de la silice**

Le phénomène de démixtion est, de plus, facilement observable par MEB-FEG sur coupe transverse polie. En effet, dans ces verres archéologiques, la démixtion se manifeste par une distribution de sphérules, d'un diamètre compris entre 100 et 400 nm, au sein d'une matrice vitreuse. La taille de ces particules peut varier au sein d'un même bloc mais elles sont systématiquement plus petites en zone externe des laitiers. On peut expliquer cette observation par un refroidissement plus rapide des bords extérieurs du verre comparé au cœur

du matériau. Ceci révèle l'importance de l'effet du processus de refroidissement sur la taille des sphérules (cf. Annexe 1).

Une étude approfondie de cette microstructure a été réalisée par MET sur plusieurs lames minces (cf. Figure 57). Ainsi, des clichés de diffraction des électrons sur chacune des phases ont permis de vérifier leur caractère amorphe.



**Figure 57 : Image MET de la microstructure démixtée du verre sain**

La détermination précise de la composition des sphérules par MET-EDS s'est révélée difficile car le faisceau traverse la lame mince dans toute son épaisseur et celle-ci est supérieure à la taille moyenne des sphérules. Ainsi le signal transmis provient à la fois de la sphérule analysée et d'une partie du verre englobant les sphérules (que l'on nommera matrice vitreuse dans la suite). Il est par exemple difficile de savoir si le fer ou le calcium sont uniquement contenus dans la matrice ou si une part se trouve dans les sphérules (cf. Tableau 8 pour l'exemple de l'échantillon GL06-02). Mais quelle que soit l'incertitude de la mesure, on peut cependant convenir que ces sphérules forment une phase principalement composée de silice.

A contrario, la composition globale obtenue par MEB-EDS et celle de la matrice obtenue par MET-EDS sont proches. En effet, le verre englobant les sphérules comporte tous les éléments détectés lors de l'analyse globale (Si, Ca, Al, Fe, K, Mn and Mg).

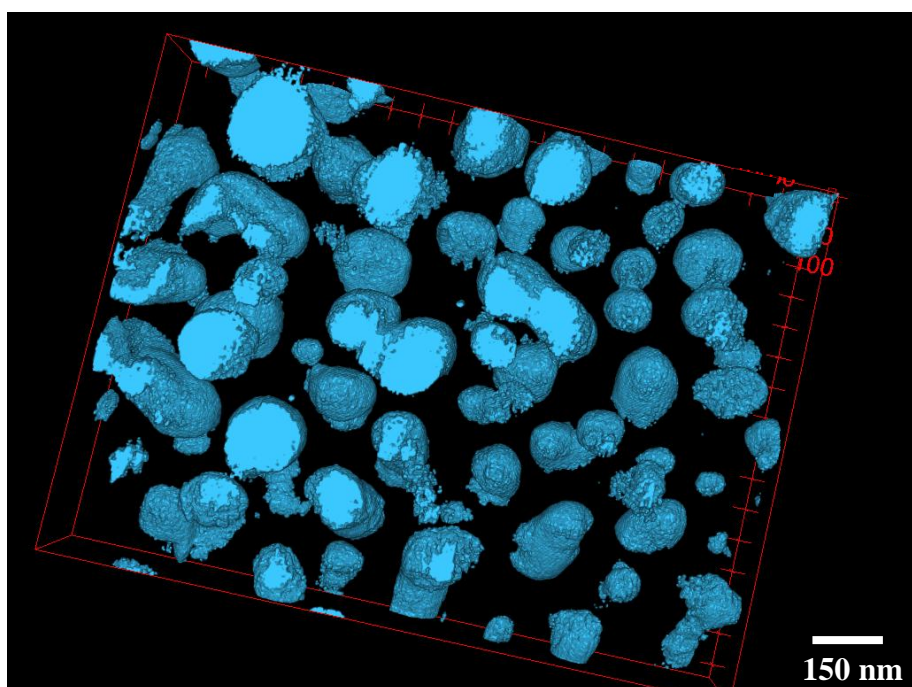
Les résultats obtenus par MET concordent donc avec les analyses par spectrométrie Raman qui montrent qu'à l'échelle du micromètre, le verre est constitué de deux types de phase silicatée, l'un très riche en silice et l'autre contenant plus de calcium et donc plus dépolymérisé. Comme ces deux phases vitreuses ont des compositions différentes, on s'attend

à ce qu'elles s'altèrent à des vitesses différentes. Les sphérules, riches en silicium, devraient vraisemblablement être plus résistantes que la matrice.

%mass	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO
GL06-02 (composition globale)	65 ± 1,1	21,7 ± 0,4	6,8 ± 1,1	3,3 ± 0,5	1,6 ± 0,1	0,6 ± 0,5	1,0 ± 0,3
Matrice	64,2 ± 2,2	21,2 ± 2,4	7,7 ± 0,3	5,0 ± 0,2	0,4 ± 0,7	0,5 ± 0,1	1,0 ± 0,1
Sphérules	87,2 ± 0,7	5,7 ± 0,5	4,9 ± 0,2	0,8 ± 0,5	1,3 ± 0,1	déecté	déecté

**Tableau 8 : Analyses EDS pour l'échantillon GL06-02: composition globale et composition des 2 phases (matrice et sphérules). La composition globale est la moyenne de 4 analyses mesurées par MEB-EDS. La composition de la matrice et des sphérules correspond à la moyenne de 3 analyses par MET-EDS pour le même échantillon. Les écart-type de ces mesures sont précisés**

Afin d'apprécier la répartition des sphérules dans l'espace, un volume de verre a été représenté en 3D grâce à la microtomographie par MET (cf. Figure 58). Les deux phases vitreuses ayant des compositions et donc des densités de contraste différentes, il a été possible de sélectionner uniquement les sphérules par seuillage des images et de les visualiser. La proportion des sphérules a ensuite pu être estimée à 30% du volume total.



**Figure 58 : Représentation de la phase de sphérules en 3D après traitement des images acquises par microtomographie des électrons sur l'échantillon GL08-11-F-3**

Cette visualisation en trois dimensions permet aussi de se rendre compte de la connectivité de la phase dispersée. Dans certains cas, les sphérules ne sont pas indépendantes mais au contraire elles sont connectées entre elles, formant des sortes de réseaux à divers endroits du volume sondé.

La densité des deux phases de ce verre démixté (sphérules et matrice englobante) ne peut pas être mesurée précisément. Cependant, il est vraisemblable que ces deux valeurs soient proches : les sphérules ont certainement une densité légèrement supérieure à celle d'un verre de silice ( $d=2,2$ ) et la matrice englobante devrait être caractérisée par une densité légèrement supérieure à celle du verre global ( $d=2,46$ ). En faisant l'hypothèse que la fraction volumique des sphérules est équivalente à sa fraction massique (on fait alors une erreur d'environ 15%), il est possible de recalculer la composition globale à partir des valeurs mesurées des compositions des deux phases (cf. Tableau 9). Celle-ci est relativement en accord avec l'analyse globale de l'échantillon et confirme l'estimation de 30% de volume de sphérules. Cependant une différence de quelques pourcents peut être constatée entre les teneurs mesurées et calculées de calcium et de potassium. Cela pourrait être la conséquence de l'erreur commise lors de l'analyse des sphérules par MET-EDS.

%mass	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO
composition globale mesurée	65 ± 1,1	21,7 ± 0,4	6,8 ± 1,1	3,3 ± 0,5	1,6 ± 0,1	0,6 ± 0,5	1,0 ± 0,3
Composition globale calculée	71,1 ± 10,7	16,6 ± 2,5	6,9 ± 1	3,7 ± 0,6	0,7 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,7 ± 0,1

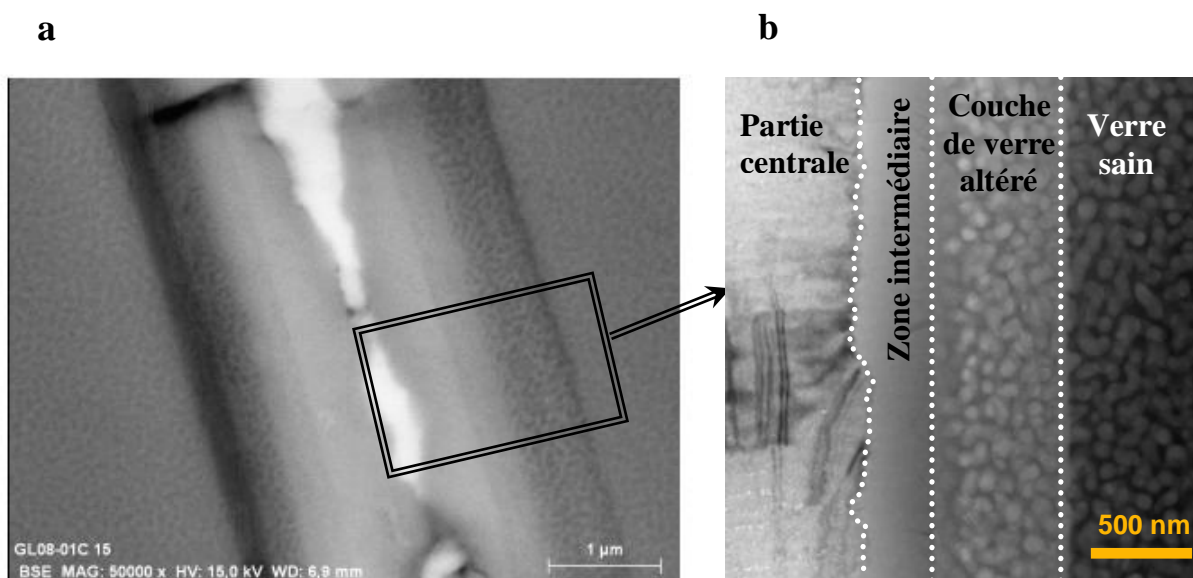
**Tableau 9 : Tableau comparatif des valeurs de la composition globale mesurée et calculée**

**Le verre étudié est démixté c'est-à-dire qu'il est constitué de deux phases vitreuses de composition différente. Dans notre cas, il s'agit d'une phase de sphérules (diamètre 100-400 nm), riches en silice et dispersées dans une matrice silicatée contenant plus de calcium. Les sphérules représentent environ 30% du volume du verre.**

## C. Caractérisation des faciès d'altération au sein des fissures

Une étude approfondie de l'altération au sein des fissures a été réalisée. Une vingtaine d'échantillons provenant d'une dizaine de blocs a été analysée. Cela correspond à environ 200 fissures d'épaisseurs diverses. Leur caractérisation par différentes techniques (MEB-FEG, MET, Raman, STXM...) a permis de définir un faciès général d'altération qui se vérifie pour l'essentiel des fissures du réseau.

Comme cela a été précisé dans le paragraphe III.A.1, une majorité des fissures est comblée par de la matière. Leur observation par MEB-FEG et MET permet de différencier trois régions de morphologie différente. On distingue une partie centrale cristallisée comme l'indiquent les lignes de Kikuchi sur l'image MET de la Figure 59b. Cette région est entourée par une zone intermédiaire relativement uniforme. Au-delà, une couche spécifique est observée, en contact avec le verre sain, qui conserve les sphérules de la démixtion et laisse donc supposer qu'il s'agit de verre altéré.

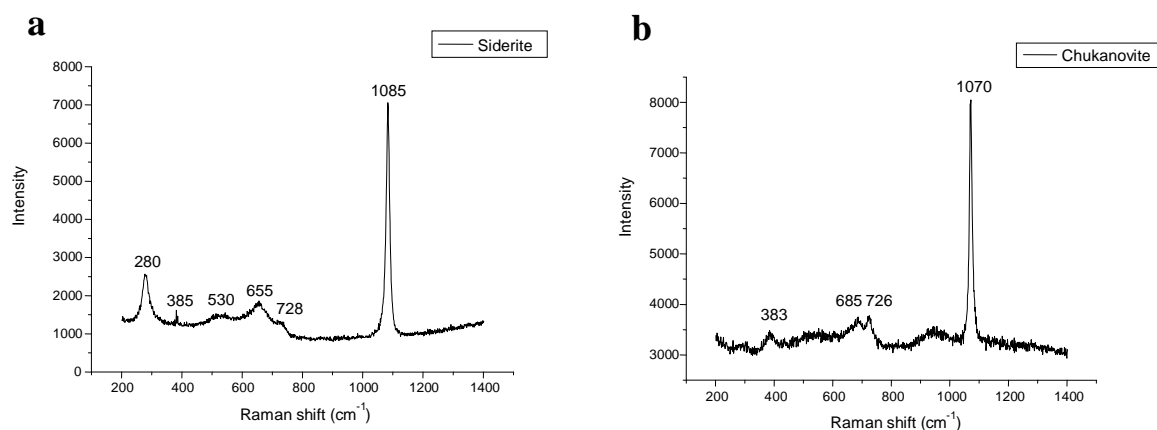


**Figure 59 : Image MEB-FEG (a) et MET (b) d'une fissure de l'échantillon GL08-01C**

### 1. Partie centrale

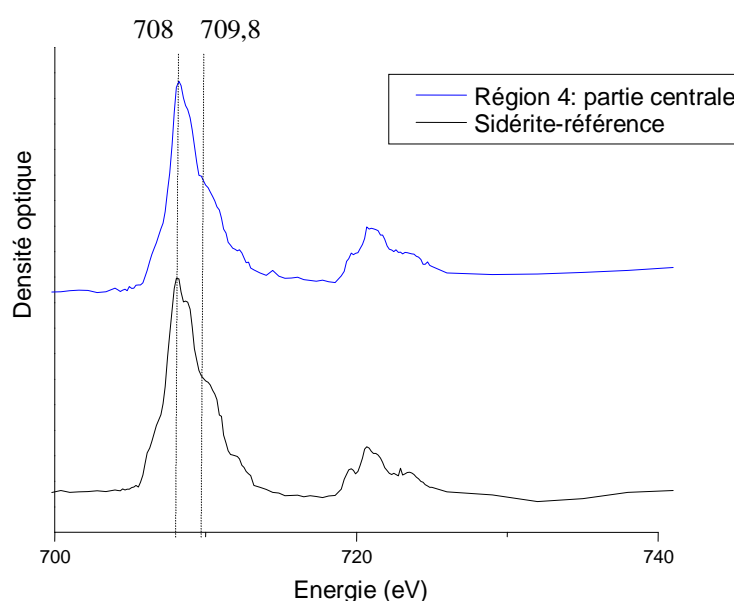
Les analyses EDS dans cette partie centrale révèlent principalement la présence de fer, d'oxygène et de carbone. Parfois on détecte aussi de petites quantités de calcium. Dans cette zone, deux types de spectres Raman peuvent être obtenus. Ceux-ci présentent des raies fines confirmant que les phases analysées sont cristallisées. Le spectre le plus souvent collecté (Figure 60a) présente un pic principal compris entre 1080 et 1090  $\text{cm}^{-1}$  et deux bandes

secondaires autour de 300 et 700  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques des carbonates (Rull, 04). Ainsi on peut en déduire que les principaux produits de corrosion sont des carbonates de fer, nommés sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ). Dans cette phase, il a été montré (Rosenberg, 63) que la substitution d'atomes de fer par du calcium est possible, ce qui explique que des concentrations en calcium de 1 à 9 % massique aient pu être mesurées au centre des fissures. Sur les spectres Raman, cette substitution se traduit par un décalage du pic le plus intense de 1080 à 1088  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 60 : Spectres Raman de la sidérite (a) et de la chukanovite (b)**

Les analyses STXM au seuil du fer effectuées dans la partie centrale confirment ces observations. En effet, les spectres NEXAFS obtenus au seuil  $L_{2,3}$  du fer sont tout à fait comparables à ceux références de la sidérite confirmant ainsi la présence de ce type de produit de corrosion au centre des fissures (cf. Figure 61).



**Figure 61 : Spectre NEXAFS au seuil  $L_{2,3}$  du fer dans la zone centrale d'une fissure et pour une référence de sidérite**

De façon plus ponctuelle, un autre produit de corrosion a été identifié. Son spectre Raman (cf. Figure 60b) montre un pic majeur à  $1070\text{ cm}^{-1}$  et trois autres bandes à  $383$ ,  $685$  et  $726\text{ cm}^{-1}$  ce qui correspond à un hydroxycarbonate de fer, la chukanovite ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ). Ces deux phases (sidérite et chukanovite) sont des produits de corrosion du fer typiques d'une altération en milieu anoxique et qui ont été fréquemment observés sur les objets du site de Glinet dont proviennent les laitiers (Saheb, 09). La précipitation de l'un ou l'autre de ces carbonates dépend des variations locales de la chimie. Par exemple, la sidérite se formerait dans un milieu plus riche en carbonate que la chukanovite (Saheb, 09). Ainsi on peut rencontrer ces deux phases dans le même échantillon, à quelques micromètres de distance.

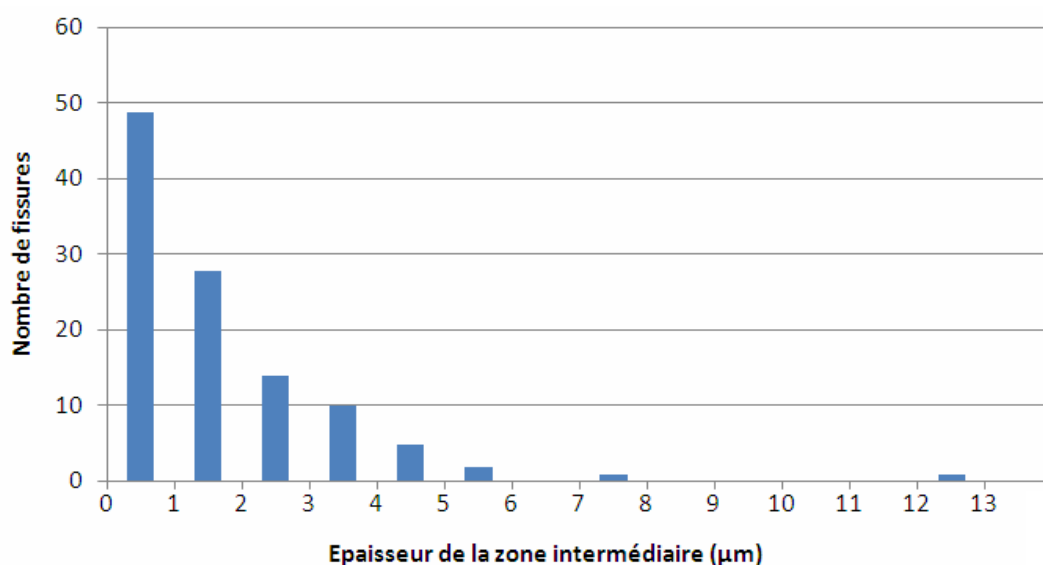
Dans le cas où les fissures ne sont pas entièrement remplies de matière, ces produits de corrosion du fer sont quand même présents mais ils ne font que tapisser l'intérieur de la fissure.

**La zone centrale des fissures est occupée par des produits de corrosion du fer cristallisés. Deux types de carbonates de fer ont été identifiés. Il s'agit essentiellement de sidérite calcifiée ( $\text{Fe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CO}_3$ ) et dans une moindre mesure de chukanovite ( $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ).**

## 2. Zone intermédiaire

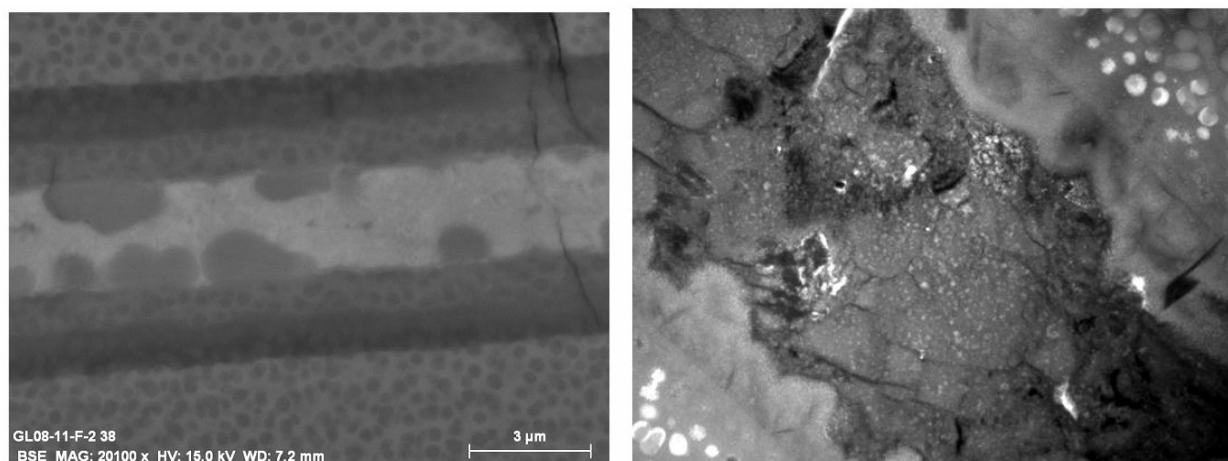
La zone intermédiaire qui se situe entre les produits de corrosion du fer et le verre altéré possède une épaisseur de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur (cf. Figure 62).





**Figure 62 : Histogramme présentant le nombre de fissures selon l'épaisseur moyenne de la zone intermédiaire (μm)**

Cette zone est séparée des carbonates de fer par un front festonné comme on peut le voir sur les images de la Figure 63. En outre, pour plusieurs fissures, on constate une disparition totale de la région centrale de carbonate ; à la place, la phase constituant la zone intermédiaire occupe l'intégralité de la fissure. Ces observations semblent indiquer que la formation de cette phase s'est produite au détriment des carbonates.



**Figure 63 : Front festonné observé sur une fissure de l'échantillon GL08-11-F-2 par MEB-FEG et sur une fissure de l'échantillon GL06-02 par MET**

Les analyses par EDS révèlent que la zone intermédiaire est composée de silicium, de fer et d'oxygène ; il s'agit donc certainement d'un silicate de fer. Le rapport de la teneur massique du silicium sur celle du fer au sein de cette couche de silicate de fer est présenté dans le Tableau 10. Ce rapport a, en moyenne, une valeur égale à 1 mais il peut varier entre 0,7 et 2 selon la localisation dans la zone et selon les échantillons. La zone intermédiaire est souvent

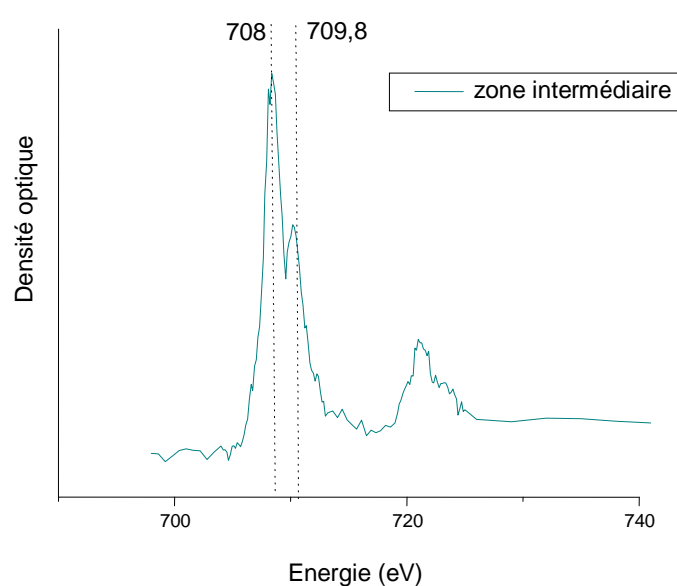


enrichie en silicium du côté du verre altéré et en fer du côté des produits de corrosion. Cependant malgré ces variations au niveau des interfaces avec les zones adjacentes, la composition reste relativement constante dans la zone. Ceci peut être observé sur les profils réalisés pour les différentes lames minces (cf. Figure 73 et Figure 76).

		GL08-01A lame 1	GL08-01A lame 2	GL08-01C	GL06-02	GL10-01 lame1	GL10-01 lame2	GL10-01 lame3
<b>Rapport des %massique Si/Fe</b>	Proche des produits de corrosion	0.99	0.86	0.76	0.82	1.49	1.39	1.07
	Au centre de la zone intermédiaire	0.99	1.27	0.81	0.84	1.60	1.49	1.16
	Proche du verre altéré	1.05	1.56	0.97	0.93	2.07	1.97	1.32

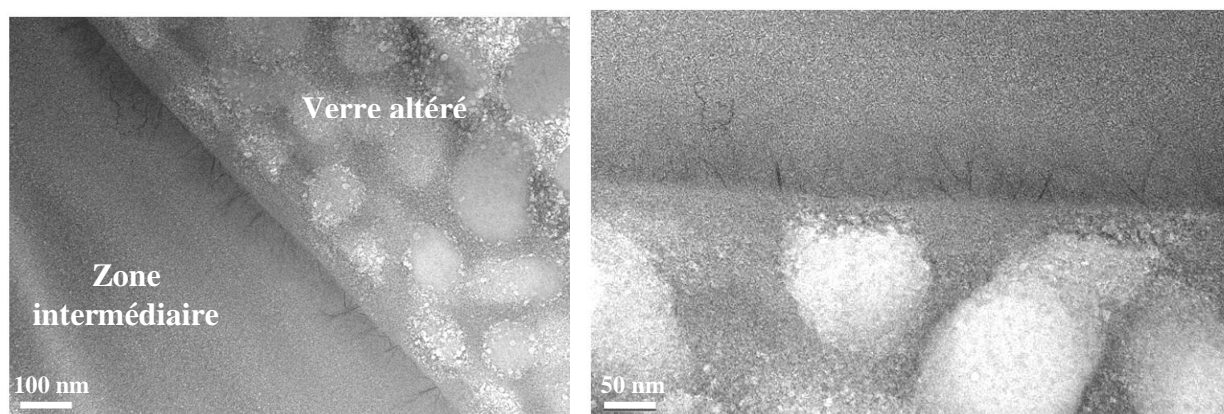
**Tableau 10 : Rapport Si/Fe mesuré par MET- EDS selon la localisation dans la zone intermédiaire et pour différentes lames minces**

Un spectre NEXAFS de cette phase obtenu par STXM au seuil  $L_{2,3}$  du fer est présenté en Figure 64. Il présente à la fois un pic à 708 eV et un pic non négligeable à 709,8 eV indiquant certainement un mélange des deux degrés d'oxydation du fer +II et +III. Malgré une certaine variabilité de ces deux contributions dans les spectres obtenus dans la zone intermédiaire des différents échantillons, le pic à 708 eV reste souvent plus important. On peut supposer que le  $Fe^{2+}$  est donc majoritaire dans cette phase. Une étude structurale plus approfondie serait nécessaire pour évaluer précisément la proportion de chacun des environnements du fer.



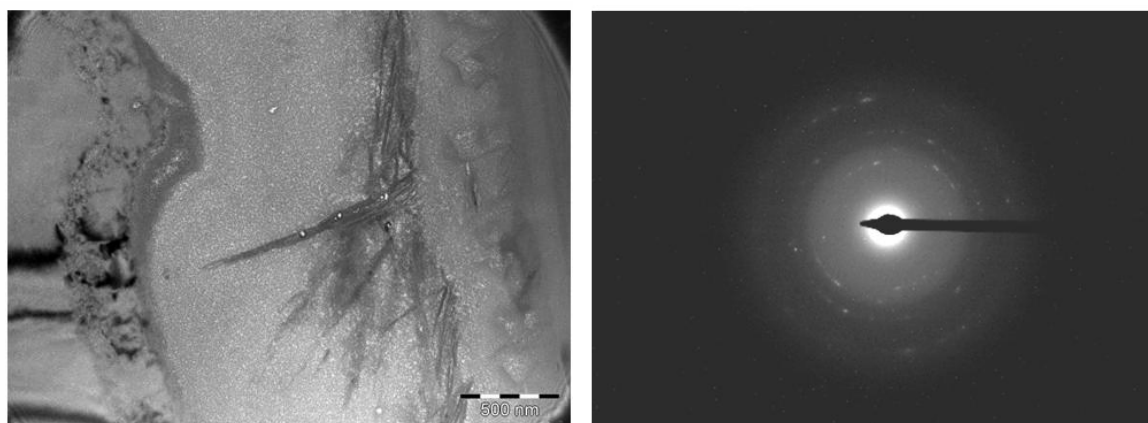
**Figure 64 : Spectre NEXAFS au seuil  $L_{2,3}$  du fer dans la zone intermédiaire**

L'observation par MEB-FEG à l'échelle micrométrique de la zone intermédiaire suggère, par son aspect globalement uniforme, qu'elle est constituée d'une phase unique. Les clichés de diffraction électronique obtenus lors des analyses MET permettent d'établir son caractère majoritairement amorphe. Cependant l'observation de cette zone à l'échelle nanométrique montre également la présence de fibres très fines qui sont localisées, dans cette zone intermédiaire, à l'interface avec la couche de verre altéré (cf. Figure 65).



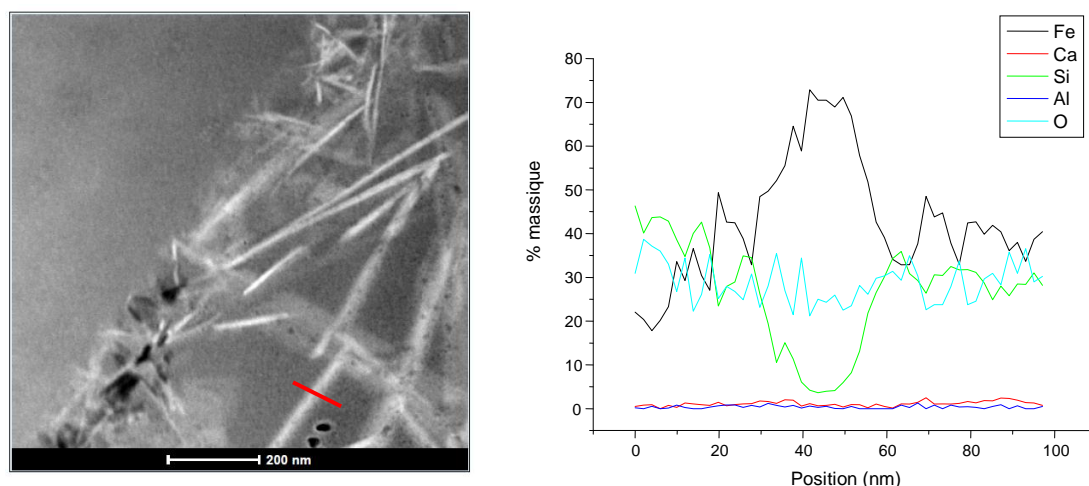
**Figure 65 : Images MET des fibres dans la zone intermédiaire, à l'interface avec le verre altéré (échantillon GL08-01A)**

En règle générale, ces fibres ne dépassent pas 50 nm de longueur mais dans de rares cas, elles sont plus développées et atteignent environ un micromètre de longueur ce qui a permis de réaliser des clichés de diffraction électronique révélant ainsi la nature cristalline de ces fibres (cf. Figure 66). Cependant, en raison de leur petit nombre et de leur taille limitée, les clichés obtenus sont peu intenses ce qui rend l'identification très difficile. Plusieurs phases pourraient convenir comme des silicates de fer (fayalite, cronstedtite, greenalite...), des oxydes et carbonates de fer (maghémite, ferrihydrite, sidérite...) : le nombre d'anneaux sur les clichés de diffraction n'est pas suffisant pour conclure (cf. Annexe 4).



**Figure 66 : Images MET des fibres les plus développées (échantillon GL08-07A) et clichés de diffraction des électrons correspondant**

Afin de déterminer la nature de ces phases, des profils EDS par MET ont également été effectués (cf. Figure 67) en inclinant la lame mince afin d'analyser le minimum de matière entourant les fibres. Ceux-ci indiquent que le fer et l'oxygène sont les éléments principaux détectables. Il faut cependant préciser que la teneur en carbone dans les fibres ne peut pas être estimée car la lame mince repose sur une pellicule en carbone. Ainsi, au vu de l'absence du silicium, ces fibres ne peuvent être constituées de silicates de fer mais correspondraient plutôt à des oxydes ou des carbonates de fer.



**Figure 67 : Image MET des fibres présentes dans la zone intermédiaire et profil EDS traversant l'une d'entre elles**

Afin de vérifier si le carbone est présent au sein des fibres, les lames minces ont également été étudiées par STXM.

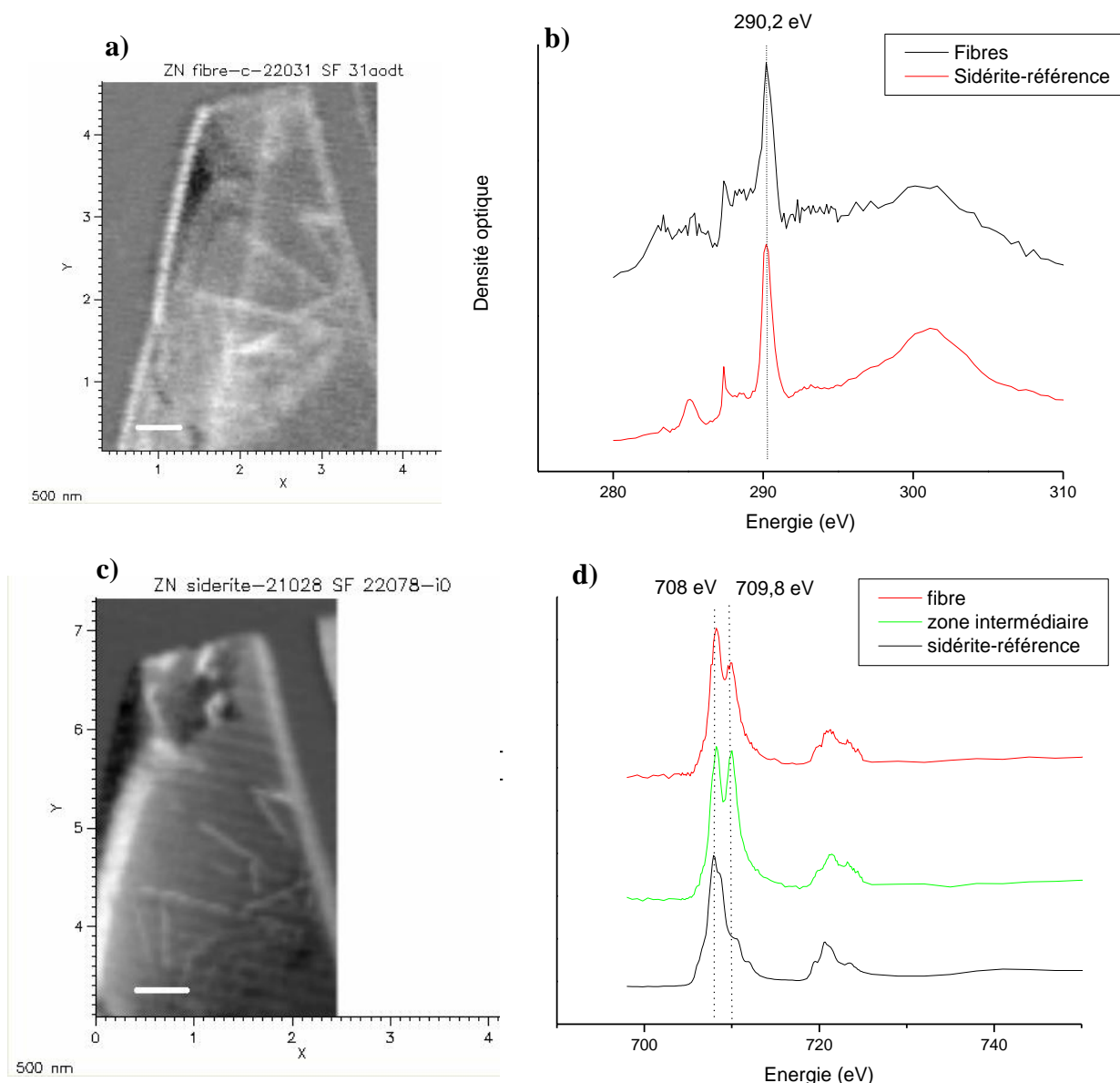
Lors du traitement des spectres (cf. partie II.C.1), la conversion en densité optique, qui correspond à une normalisation par rapport au flux incident, permet aussi de soustraire le spectre d'absorption de la peau de carbone au spectre d'intérêt. Ainsi on s'affranchit de la contribution du carbone du support sur lequel sont déposées les lames minces.

La Figure 68a présente le spectre NEXAFS obtenu au seuil K du carbone au sein d'une fibre. Les pics observés sur un spectre NEXAFS au seuil K du carbone reflètent les différents types d'environnement électronique du carbone de l'échantillon qui peuvent être reliés à des types de liaisons. Dans notre cas, les spectres extraits à l'emplacement des fibres présentent un pic principal à 290,2 eV, caractéristique du groupe fonctionnel des carbonates (Brandes, 10 ; Urquhart, 02). En outre, ce spectre présente une forte compatibilité avec celui obtenu sur un échantillon de sidérite. Il semble donc que les fibres soient constituées de cette phase.

La procédure « stack-fit » permet une analyse par régression linéaire des spectres en chaque pixel (d'environ 30 nm) de la zone analysée à partir de spectres de référence. Cette procédure

a été appliquée ici en utilisant un spectre extrait des fibres et un spectre extrait de la zone englobante. La Figure 68b présente la cartographie de la contribution du spectre de la fibre. Celle-ci confirme clairement que les fibres correspondent aux zones de sidérite.

Ces résultats sont confirmés au seuil  $L_{2,3}$  du fer. Les spectres NEXAFS obtenus dans les fibres semblent constitués d'une combinaison du spectre obtenu sur une sidérite de référence et de celui obtenu sur la zone amorphe englobante. La cartographie des contributions (cf. Figure 68c) montre cependant que celle correspondant à la sidérite est plus intense dans les zones correspondant aux fibres.



**Figure 68 : Spectres NEXAFS extraits des fibres au seuil K du carbone et au seuil  $L_{2,3}$  du fer et cartographies de répartition de ce type de spectre sur l'échantillon**

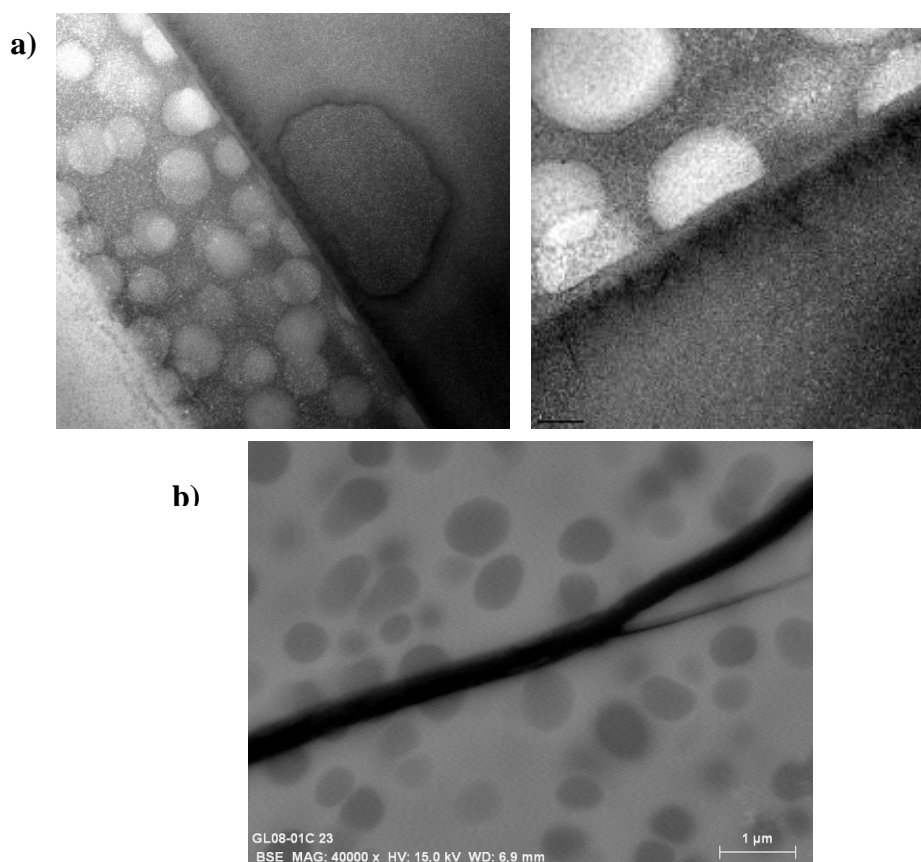
L'ensemble des résultats obtenus par MET-EDS, diffraction électronique et STXM suggère que les fibres sont constituées de carbonates de fer, vraisemblablement de la sidérite.

**La zone intermédiaire est composée d'une phase globalement homogène de silicate de fer amorphe pour lequel le fer est certainement présent sous forme divalente et trivalente. Cette phase semble se former au détriment de la zone centrale de carbonates de fer. Cependant, de petites fibres, certainement de sidérite, sont visibles dans cette zone, à l'interface avec le verre altéré.**

### **3. Couche en contact avec le verre sain**

Entre la zone intermédiaire et le verre sain, une couche présentant des sphérules peut être observée. Cette présence indique qu'il y avait initialement à cet emplacement du verre sain. Cependant, comme nous allons le voir ci-dessous, la composition de la matrice autour des sphérules est différente, ce qui révèle un processus d'altération.

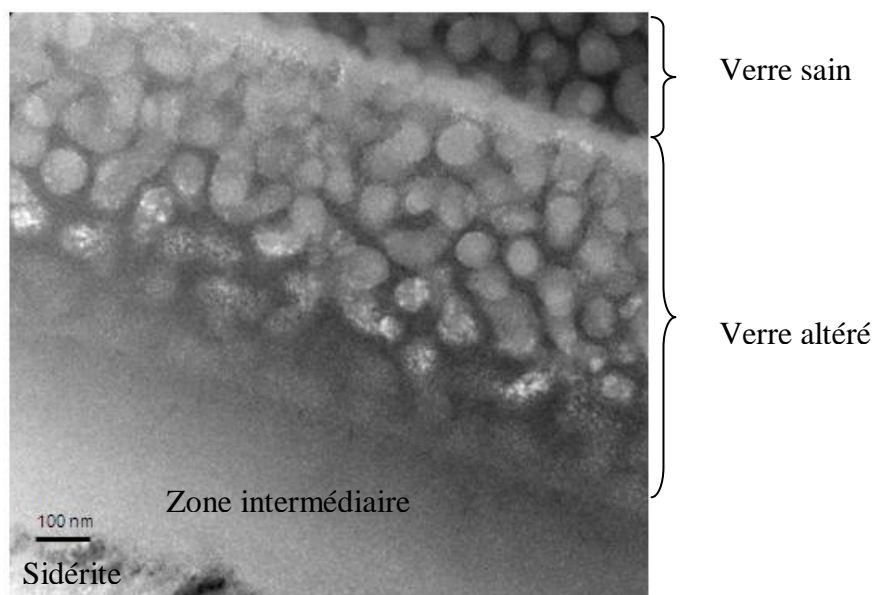
A l'interface entre la zone intermédiaire et le verre altéré, les sphérules sont parfois nettement coupées (cf. Figure 69a). Ce phénomène a pu être observé sur des fractures récentes dues à des chocs mécaniques (cf. Figure 69b). On peut donc supposer dans le cas des laitiers archéologiques, que cette interface entre le verre altéré et la zone intermédiaire correspond bien à l'ouverture initiale de la fissure. Ceci confirme que la zone de silicates de fer se situe donc dans la fissure, à l'extérieur de la couche de verre altéré.



**Figure 69 : Images MET de l'interface verre altéré/zone intermédiaire où les sphérules sont coupées en deux (a). Image MEB-FEG d'une fissure récente traversant les sphérules (b)**

**a) Les deux faciès d'altération**

Dans cette zone de verre altéré, les observations par MEB-FEG et par MET montrent généralement que la morphologie des sphérules est relativement identique à celle du verre sain. Parfois, cependant, dans les zones proches de l'interface avec la zone intermédiaire, comme sur la Figure 70, on observe une altération de ces sphérules à l'interface. Cette altération est d'autant plus importante que l'on est proche de cette interface.

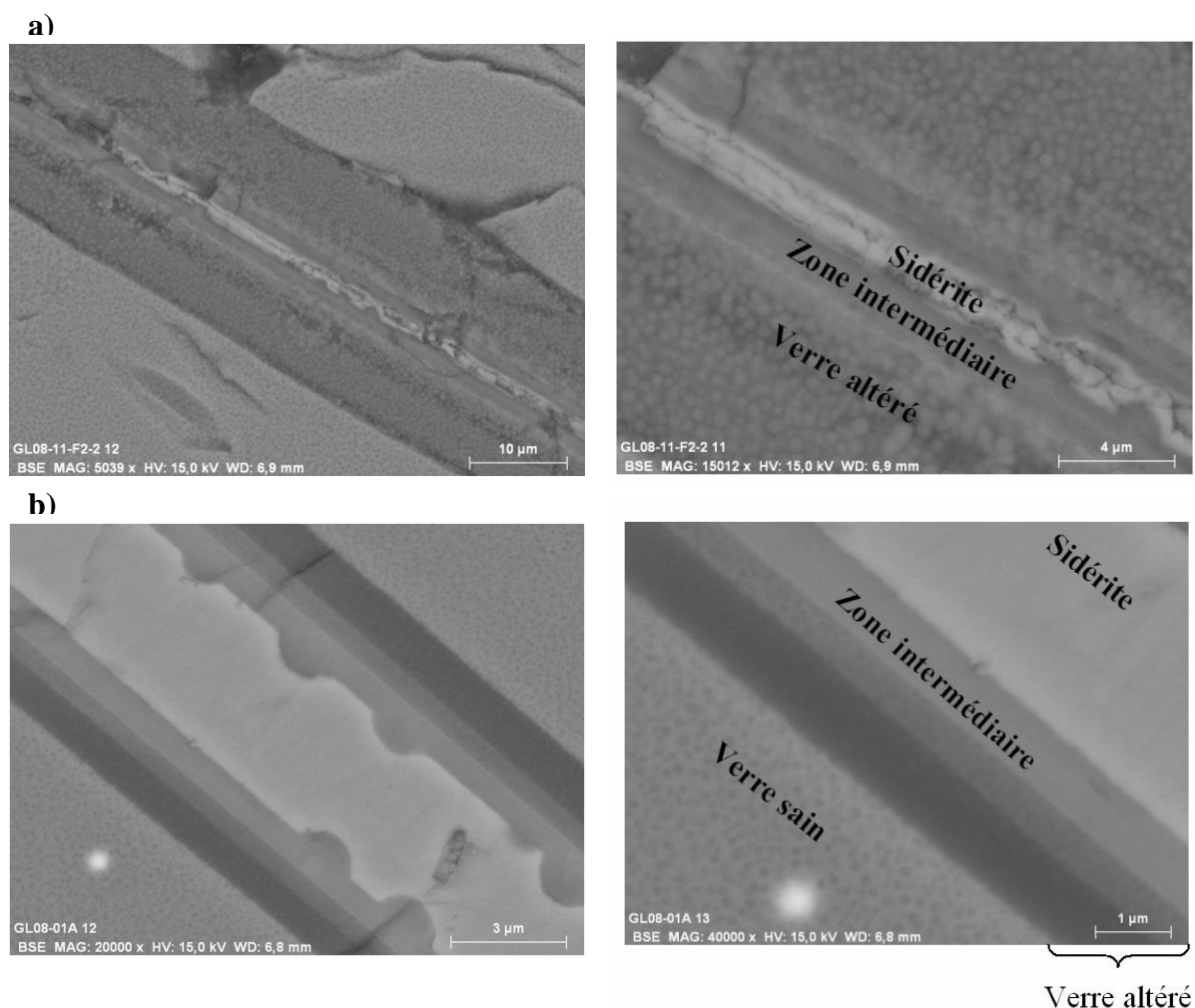


**Figure 70 : Image MET de la zone de verre altéré pour l'échantillon GL08-01A lame 2**

Ainsi, de façon générale, dans cette zone où la matrice englobante semble altérée (voir plus bas), les sphérules semblent peu impactées par les processus d'altération à l'exception de l'extrême surface qui était en contact avec la solution. Ce constat est vérifié pour toutes les fissures étudiées.

Ainsi, les marques d'altération dans cette couche externe concernent essentiellement la matrice englobant les sphérules. Par la suite, le terme « verre altéré » désignera donc cette matrice.

Différentes morphologies peuvent être observées pour cette couche mais deux cas extrêmes se dégagent : le cas où une seule couche de verre altéré d'aspect globalement homogène est observée et que l'on nommera le type 1 et le cas où deux couches de verre altéré très distinctes sont visibles et qui correspondra au type 2. La Figure 71 montre un exemple de chacun de ces deux types.



**Figure 71 : Images MEB-FEG pour le faciès de type 1 (a) et de type 2 (b)**

### **Faciès de type 1**

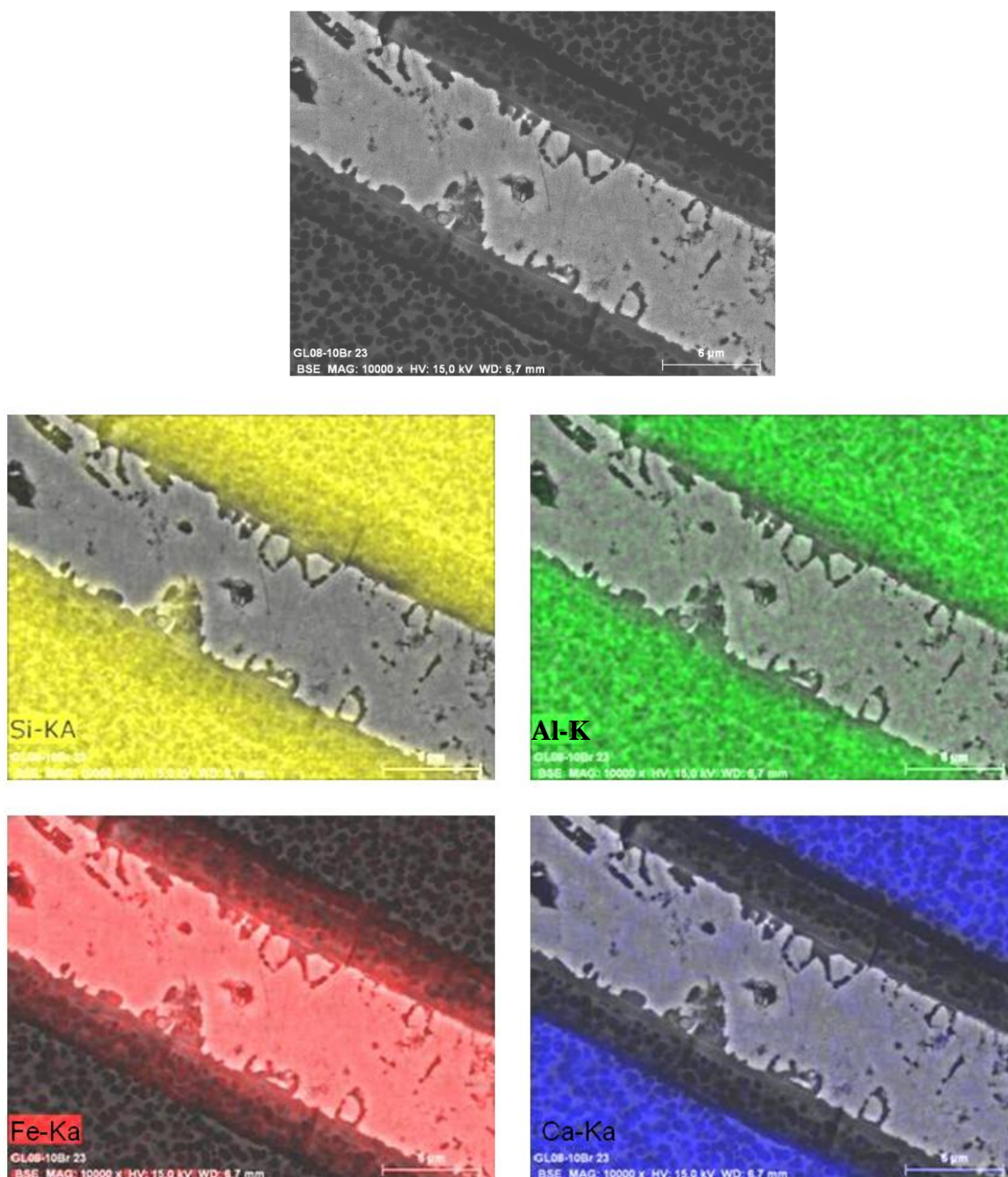
Les fissures présentant un faciès de type 1 (une seule couche de verre altéré) ont été caractérisées de manière approfondie. Une première approche consiste en une étude par MEB-FEG couplée à l'analyse EDS. Des cartographies élémentaires (comme sur la Figure 72) et des profils de composition ont permis de constater deux faits principaux concernant la composition de la couche de verre altéré et qui se retrouvent sur les différentes fissures.

Le premier point concerne l'élément calcium. Ce dernier est systématiquement absent de la couche de verre altéré alors qu'il s'agit d'un élément majeur dans le verre sain.

A contrario, l'élément fer est en proportion beaucoup plus importante dans la couche de verre altéré que dans le verre sain. Même quand le verre sain ne contient pas de fer, on retrouve la présence de cet élément dans la couche de verre altéré (cf. Figure 73). Ceci semble suggérer que ce fer provient de l'environnement.



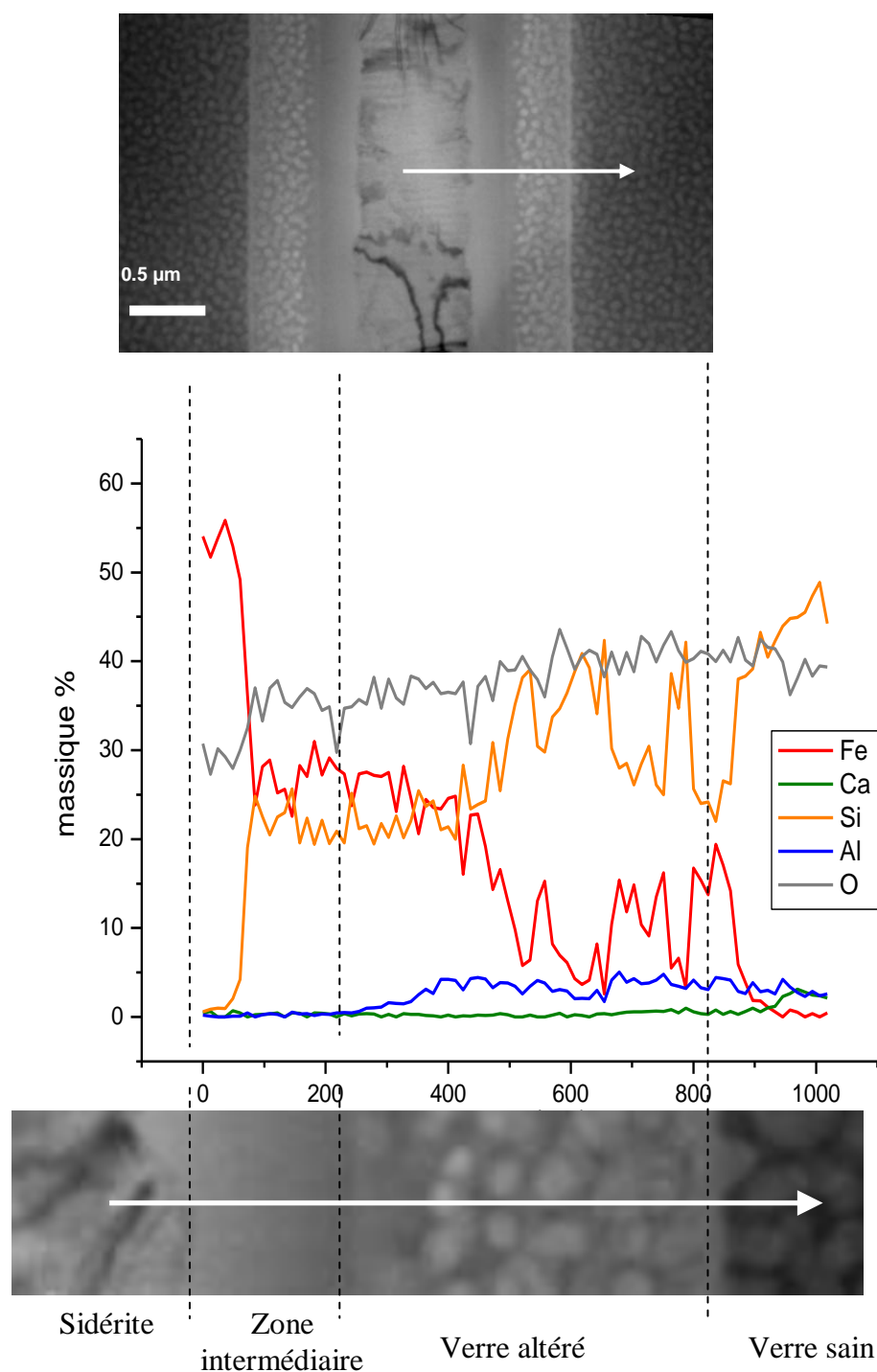
Les analyses EDS permettent aussi de constater que le silicium et l'aluminium sont aussi présents dans cette zone. Une partie des éléments constitutifs du verre sain est donc encore présente dans la zone altérée.



**Figure 72 : Image MEB-FEG d'une fissure de l'échantillon GL08-10Br. Superpositions de cette image avec les cartographies élémentaires du silicium, de l'aluminium, du fer et du calcium**

Pour préciser ces informations à une échelle plus fine, des lames minces prélevées sur des fissures représentatives du type 1 ont été étudiées par MET-EDS. La Figure 73 présente un profil EDS obtenu pour une de ces lames.





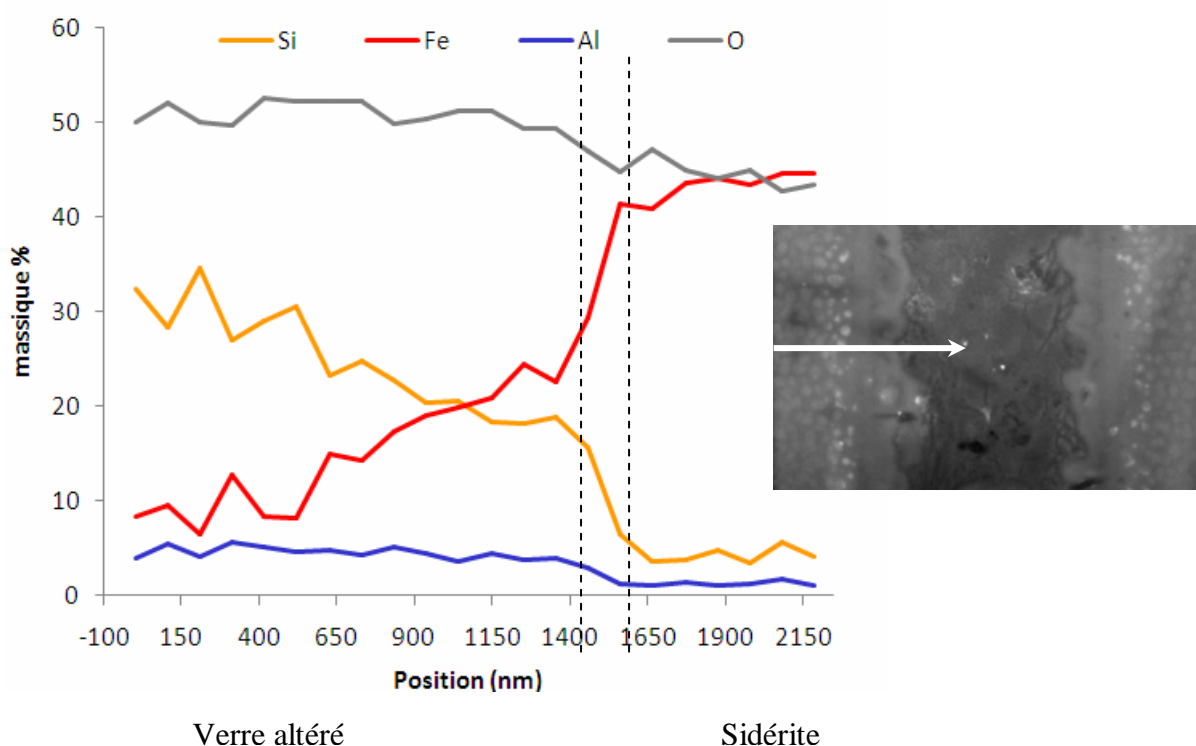
**Figure 73 : Image MET d'une fissure de l'échantillon GL08-01C et profil EDS associé**

L'étude des différentes lames minces confirme les résultats du MEB-FEG concernant le calcium : l'altération de la matrice est caractérisée par une perte totale du calcium après une brusque diminution sur environ 100 nm à l'interface avec le verre sain. Lorsque du magnésium est présent dans le verre sain, son comportement est similaire au calcium.

Les profils EDS permettent aussi de constater que l'aluminium est présent dans la zone de verre altéré alors qu'il ne l'est pas dans la zone intermédiaire. Sa teneur est relativement constante dans cette couche.

A la différence de l'aluminium, les profils du fer et du silicium présentent, quant à eux, de fortes fluctuations dans la zone altérée. Une partie de ces variations sur le profil correspond au passage à travers les sphérules plus riches en silice dont la composition semble pas, ou peu, affectée par l'altération. Cependant, en tenant compte uniquement des points d'analyse dans la matrice englobante, on constate que les teneurs en fer et en silicium ne sont pas constantes dans la zone de verre altéré. Globalement, les teneurs en fer décroissent de l'interface avec la zone intermédiaire en allant vers le verre sain. Ce gradient de composition renforce l'idée qu'il existe un phénomène de transport du fer depuis le milieu extérieur, riche en fer, vers le verre altéré.

La teneur en silicium, elle, à l'inverse, diminue en allant du verre sain vers le milieu extérieur. Pour certains échantillons, les gradients en silicium et en fer sont particulièrement importants (cf. Figure 74).



**Figure 74 : Image MET et profils EDS pour une fissure de l'échantillon GL06-02**

Le Tableau 11 montre l'évolution du rapport des teneurs en silicium et aluminium dans le verre sain et le verre altéré pour quelques échantillons. Ce rapport moyenné sur toute la zone

de verre altéré est systématiquement plus faible que dans le verre sain. Calculé en chaque point du profil, celui-ci a tendance à diminuer lorsqu'on se dirige du verre sain vers l'intérieur de la fissure. Ceci confirme une baisse significative du silicium dans cette zone car l'aluminium, lui, est relativement stable. On montre ainsi que la baisse de la teneur en silicium correspond bien à une migration de cet élément en dehors de la zone altérée et n'est pas simplement due à un effet d'augmentation de la teneur en fer.

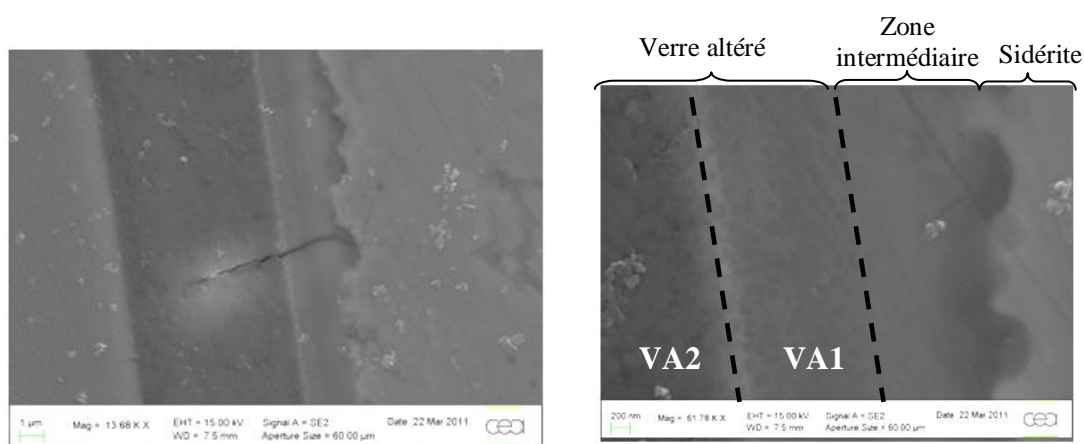
La perte de silicium par rapport au verre sain est, par ailleurs, confirmée par la présence de la zone intermédiaire formée de silicate de fer. Ainsi le silicium libéré par l'altération du verre servirait à former une nouvelle phase, à l'extérieur de la zone de verre altéré.

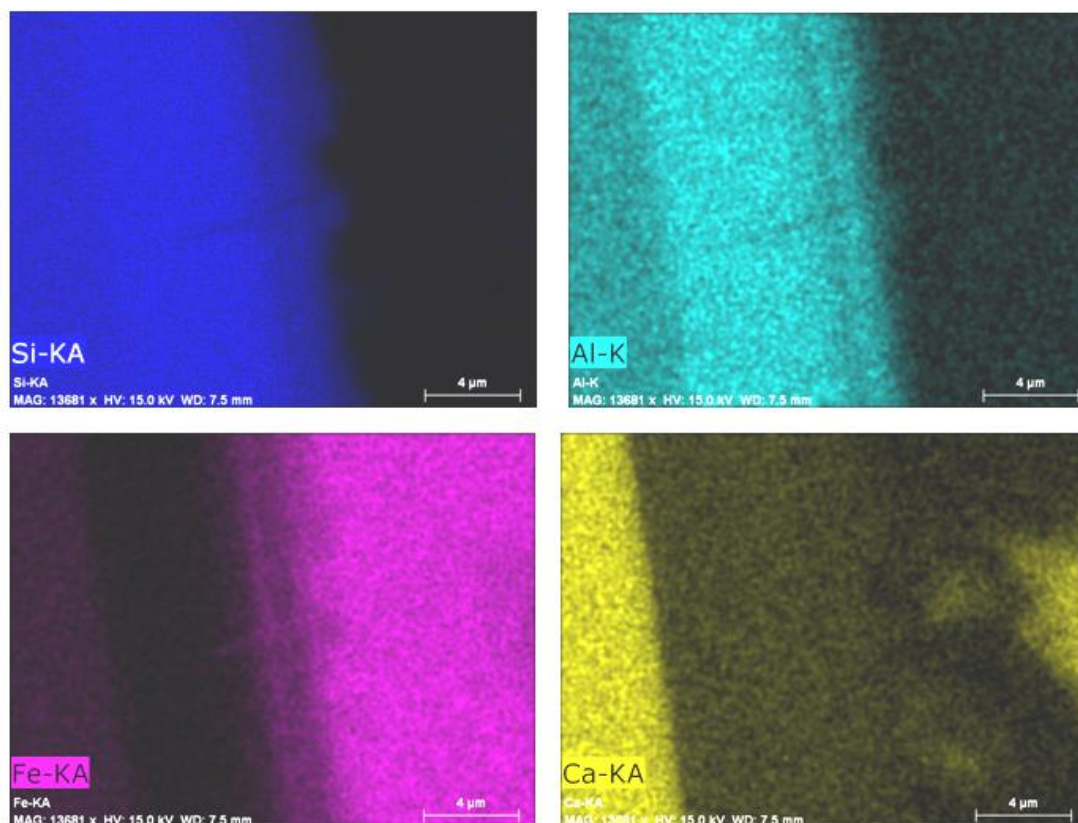
		GL06-02	GL08-01A lame 3	GL08-01C
Rapport Si/Al	verre sain	8.3	8.1	15.9
	verre altéré	5.6	4.5	9.8

**Tableau 11 : Tableau du rapport des teneurs massiques du silicium sur l'aluminium dans le verre sain et dans le verre altéré pour différents échantillons présentant un faciès de type 1**

### Faciès de type 2

La seconde catégorie de faciès est caractérisée par la présence de deux couches principales de verre altéré. De la même façon que pour le type 1, la composition du verre altéré a été caractérisée par MEB-FEG/EDS puis par MET/EDS.



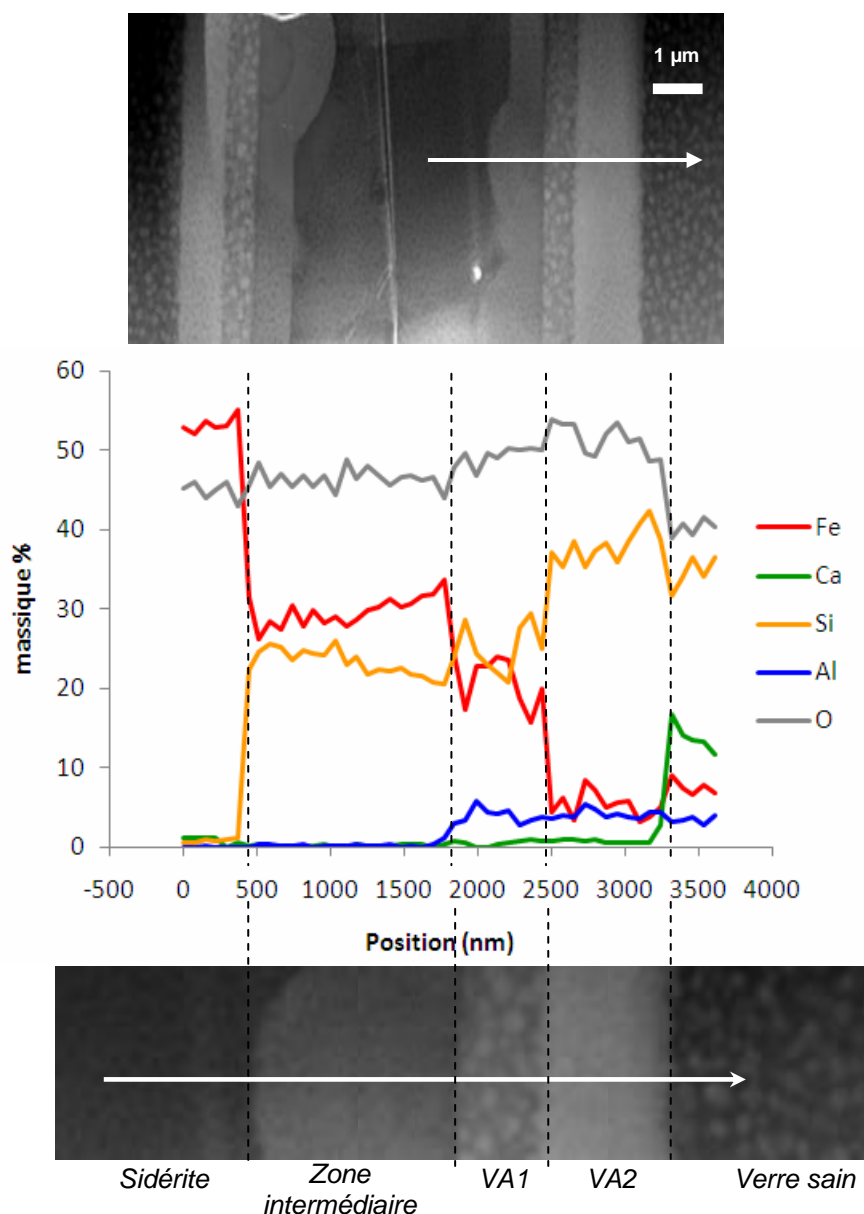


**Figure 75 : Images MEB-FEG et cartographies élémentaires (silicium, aluminium, fer et calcium) pour une fissure de type 2 de l'échantillon GL08-11-C**

Certaines similitudes avec le faciès de type 1 sont constatées. Par exemple, on peut remarquer sur les cartographies élémentaires réalisées par MEB-FEG/EDS, comme sur la Figure 75, l'absence quasi-totale de calcium dans l'intégralité de la zone de verre altéré. De plus, les éléments silicium et aluminium sont présents dans les différentes couches de la zone de verre altéré.

La différence fondamentale entre les deux faciès concerne l'élément fer. Si le fer était présent dans toute la zone de verre altéré pour le faciès de type 1, il n'en est pas de même pour le faciès de type 2. Une couche en contact avec le verre sain, que l'on nommera VA2, ne contient pas de fer. En revanche la couche externe que l'on nommera VA1 en contient de manière significative. Le front net qui sépare les couches VA1 et VA2 sur les images MEB-FEG paraît ainsi être corrélé à la teneur en fer. Ces résultats semblent indiquer qu'un arrêt brutal de la migration du fer dans la zone de verre altéré se soit produit.

Ceci est davantage visible sur les profils EDS réalisé par MET qui donne accès à une meilleure résolution (cf. Figure 76).

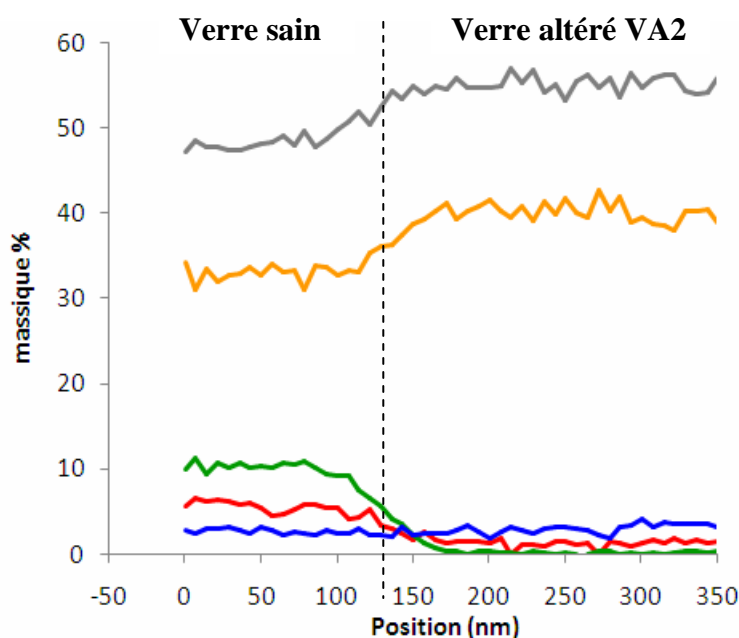


**Figure 76 : Images MET d'une fissure de l'échantillon GL08-01A lame 1 et profil EDS**

Ces profils EDS confirment qu'une grande quantité de fer est présente dans la couche VA1, la plus exposée à l'altération par l'eau du site tandis que la couche VA2 ne contient au maximum que quelques pourcents de fer. La transition entre les deux zones est caractérisée par une diminution brutale des teneurs en fer. La couche VA1 des faciès de type 2 et la couche de verre altéré des faciès de type 1 comportent les mêmes éléments et semblent assez comparables.

Concernant la couche VA2, des profils sur des zones plus restreintes à l'interface avec le verre sain et en évitant les sphérules montrent que le fer et le calcium suivent une même tendance à cette interface : les teneurs en ces deux éléments diminuent du verre sain vers VA2

(cf. Figure 77). Dans quelques cas, la couche VA2 est même totalement dépourvue de fer alors que le verre sain en contenait. Il en résulte une organisation spécifique où une couche de verre sans fer (VA2) est cernée par deux strates qui en contiennent (VA1 et le verre sain). La couche VA2 est donc essentiellement une phase aluminosilicatée.



**Figure 77 : Profils EDS à l'interface entre le verre sain et la couche de verre altéré VA2 pour l'échantillon GL08-01A lame 1**

Au sein de la couche VA2, pour les profils réalisés uniquement dans la matrice englobante, le rapport Si/Al reste relativement constant et du même ordre de grandeur que celui du verre sain (cf. Tableau 12). En outre, les teneurs en ces deux éléments n'évoluent quasiment pas dans cette zone. Ceci pourrait indiquer que l'aluminium et le silicium restent majoritairement en place à la différence du calcium ou du fer qui sont en grande partie évacués de cette zone.

		GL08-01A lame 1	GL08-01A lame 2	GL10-03 lame 1
<b>Rapport Si/Al</b>	verre sain	12.4	11	8.3
	couche VA2	13	9.8	8.5

**Tableau 12 : Tableau du rapport des teneurs massiques du silicium sur l'aluminium dans le verre sain et dans la couche VA2 pour différents échantillons présentant un faciès de type 2**

La répartition des deux types de faciès dans le réseau de fissures n'a pas pu être reliée à un paramètre précis: les deux faciès se rencontrent au sein des mêmes blocs, sans corrélation avec la taille des fissures ni avec la composition du laitier. Le passage d'un type à l'autre peut se produire le long d'une même fissure. Généralement, il s'effectue en deux étapes : lors du passage d'un type 2 vers un type 1, l'épaisseur de la couche externe de verre altéré sans fer (VA2) diminue dans un premier temps, puis le front séparant les deux couches de verre altéré devient diffus jusqu'à ne plus distinguer qu'une seule phase par observation au MEB-FEG. Il existe donc un certain nombre de régions pour lesquelles le passage d'un type à l'autre est relativement progressif : les faciès de ces zones ne présentent pas réellement deux couches de verre altéré séparées par un front net mais la zone la plus externe du verre altéré ne contient pas de fer.

**Deux faciès majeurs sont observés pour la zone de verre altéré. Le type 1 est caractérisé par une seule couche de verre altéré dépourvue de calcium et de magnésium. Au contraire, du fer a pénétré dans cette zone. Silicium et aluminium sont également présents mais une partie du silicium a été évacuée. Dans le faciès de type 2, deux couches de verre altéré, séparées par un front net, sont visibles. La couche la plus proche de la solution d'altération (VA1), est similaire à celle du faciès de type 1 tandis que celle en contact avec le verre sain (VA2) est une phase aluminosilicatée (sans fer, ni calcium).**

### **b) La valence du fer dans les faciès d'altération**

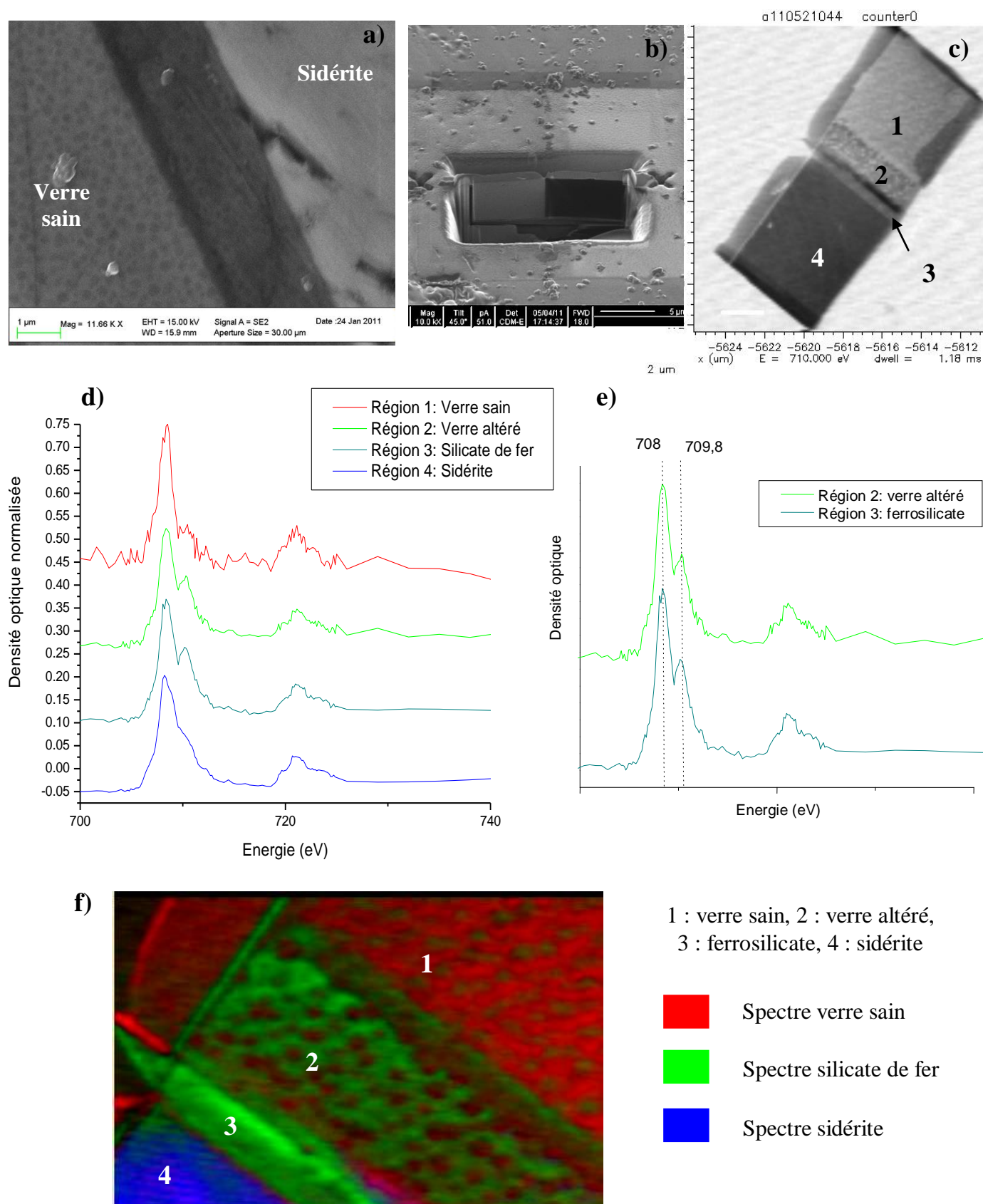
L'analyse des faciès d'altération a montré l'importance du fer dans la plupart des zones. Afin d'apporter des informations structurelles sur ces zones notamment sur le degré d'oxydation du fer et ainsi de compléter la caractérisation des faciès d'altération, plusieurs lames minces réalisées dans des fissures présentant les deux types de faciès ont été étudiées par STXM.

D'une manière générale, les spectres obtenus au seuil  $L_{2,3}$  du fer dans le verre altéré des échantillons étudiés présentent un premier pic à 708 eV plus intense que le pic à 709,8 eV. Le fer serait donc majoritairement sous forme Fe(II) dans les différentes zones des faciès d'altération. L'exemple de l'échantillon GL10-01 qui correspond à un faciès de type 1 est présenté en Figure 78. Trois autres lames minces de type 1 ont aussi donné des résultats comparables.

Les spectres collectés sont identiques que l'on soit dans le verre altéré ou dans la zone intermédiaire de silicate de fer (cf. Figure 78f). Ce résultat important suggère que c'est la même phase contenant du fer qui constitue la zone intermédiaire et que l'on peut trouver dans le verre altéré, lorsque le fer y a pénétré. Le spectre de cette phase présente à la fois un pic à 708 eV et un pic non négligeable à 709,8 eV indiquant certainement un mélange des deux degrés d'oxydation du fer. Cependant, le pic à 708 eV restant plus important, on peut supposer que le  $Fe^{2+}$  est majoritaire dans cette phase.

Ce résultat a pu être constaté sur toutes les lames minces étudiées : pour chaque échantillon, le spectre pour la zone intermédiaire et le verre altéré avec fer est identique et aucune distinction entre ces zones ne peut être faite concernant l'environnement du fer dans ces deux zones. Seule la présence des sphérules dans la zone de verre altéré permet de repérer la démarcation entre les deux.

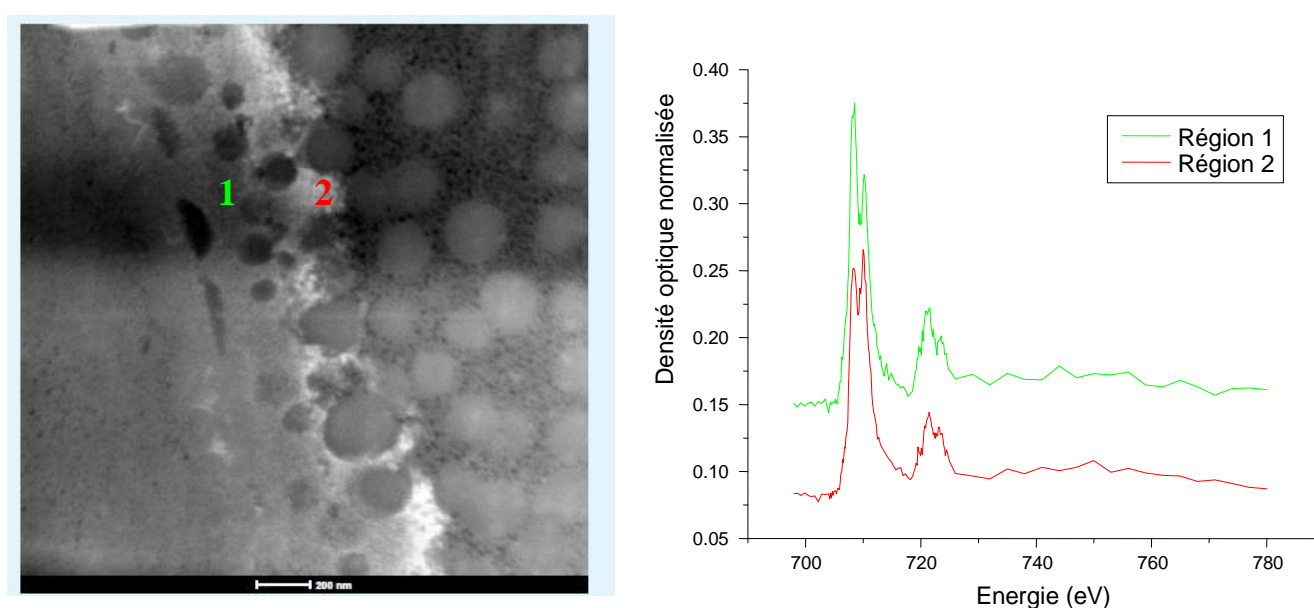




**Figure 78 : Image MEB-FEG de l'interface verre/ sidérite étudiée (a), image FIB de la lame mince réalisée (b), image de l'absorption à 710 eV (c), spectres NEXAFS dans les différentes zones de la lames (d, e) et cartographie de répartition de ces différents spectres (f)**

Deux échantillons présentant un profil de type 2 ont aussi été analysés. Comme pour les faciès de type 1, la majeure partie de la zone de verre altéré qui contient du fer (VA1) présente un spectre commun avec les ferrosilicates de la zone intermédiaire. Cependant, dans cette couche VA1, à l'interface avec la couche sans fer (VA2), les spectres obtenus sont sensiblement différents. En effet, le pic à 708,9 eV est plus important que celui à 708 eV ce qui suggère qu'une majorité de fer est sous forme de Fe(III) (cf. Figure 79). Ainsi ce front serait plus oxydé que le reste de la zone de verre altéré.

Des analyses sur un plus grand nombre d'échantillons seraient nécessaires pour connaître la représentativité de ce phénomène.



**Figure 79 : Image MET du verre altéré dans un type 2 et spectres NEXAFS au seuil  $L_{2,3}$  du fer dans le verre altéré avec fer (région 1) et dans le front oxydé (région 2)**

L'environnement du fer dans la zone intermédiaire et dans la zone de verre altéré est identique. Il s'agirait d'un mélange des deux degrés d'oxydation du fer avec certainement une majorité de fer divalent. Dans le cas des faciès de type 2, un front plus oxydé sépare les deux couches de verre altéré.

### c) L'épaisseur de la zone de verre altéré

Les épaisseurs des zones altérées ont été mesurées à partir des images MEB-FEG, en considérant les couches d'altération dans lesquelles les sphérules sont visibles.

Au total, plus de deux cents fissures réparties sur une vingtaine d'échantillons différents ont été observées. Dans le cas des fissures présentant un faciès d'altération de type 2, l'épaisseur mesurée correspond à la somme des épaisseurs des couches VA1 et VA2.

Comme on peut le voir sur la Figure 80, l'essentiel de ces fissures (85%) présente une couche de verre altéré de taille inférieure à 6  $\mu\text{m}$ . Cependant, occasionnellement, des épaisseurs relativement élevées (jusqu'à 26  $\mu\text{m}$ ) peuvent être atteintes. Les épaisseurs les plus importantes sont toujours observées en bordures de laitiers sur des fissures qui débouchent sur l'extérieur. En zone externe des blocs, les observations au MEB-FEG de fissures sur la totalité de leur longueur, depuis l'extérieur jusqu'au cœur du laitier montrent que celles-ci ne sont fortement altérées que sur une centaine de micromètres à partir de la surface du bloc. Au-delà, la couche d'altération s'amincit jusqu'à devenir deux à trois fois moins épaisse. Il semble donc que le verre ne s'altère pas selon le même régime au cœur et en bordure de laitier. Les épaisseurs d'altération vont, en conséquence, fortement dépendre de la localisation des fissures au sein du laitier comme cela avait déjà pu être observé sur d'autres verres archéologiques (Verney-Carron, 08a/09).

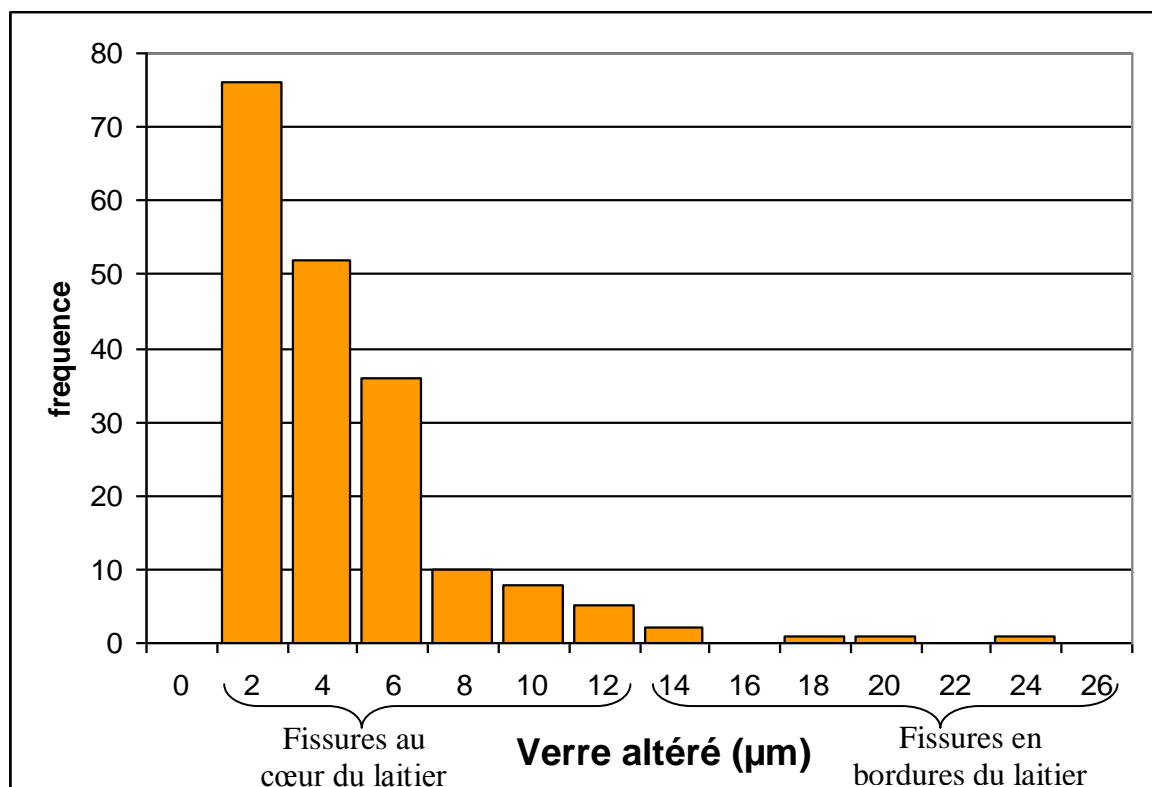
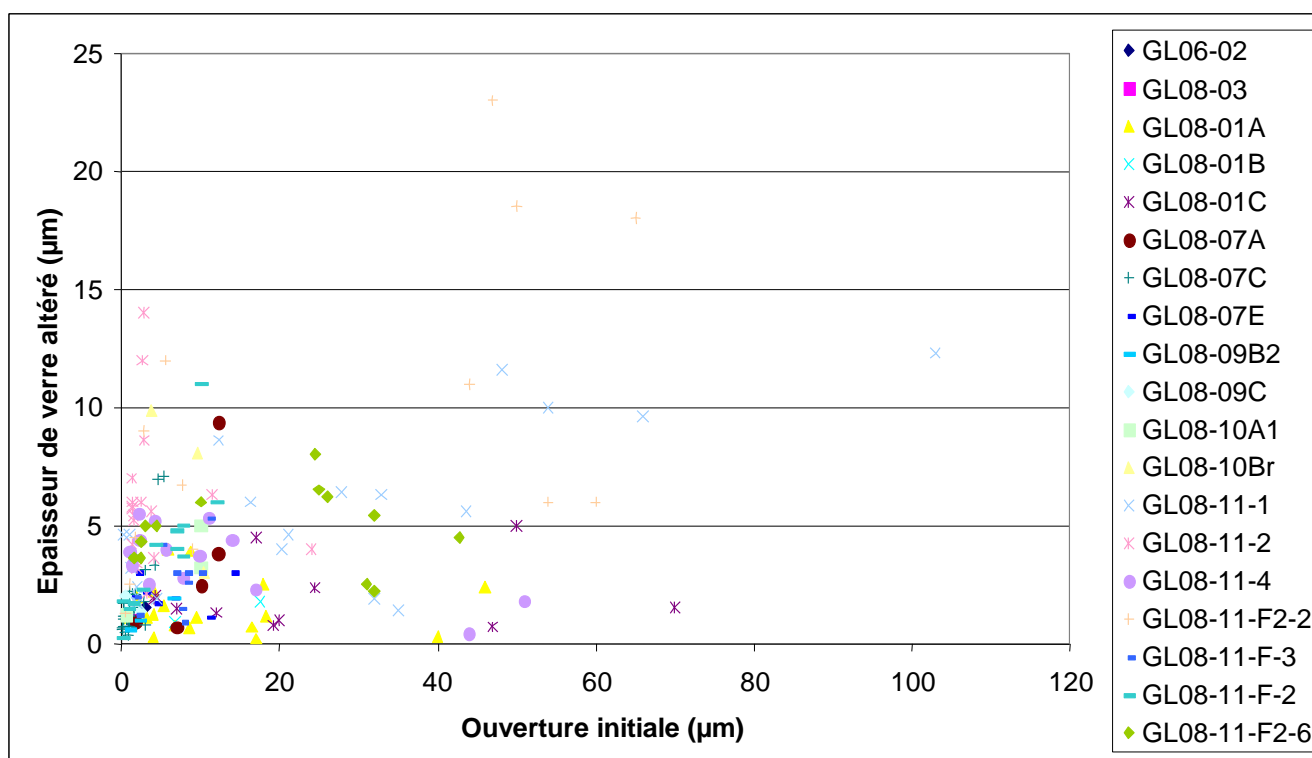


Figure 80 : Nombre de fissures en fonction de l'épaisseur de verre altéré ( $\mu\text{m}$ )

Au cœur des blocs de laitier, les variations d'épaisseur d'altération le long des fissures sont souvent beaucoup moins abruptes et importantes. Cependant, des variations significatives d'épaisseur existent tout de même entre les différentes fissures ( $\sim 100$  nm à  $12\text{ }\mu\text{m}$ ). Dans le but d'expliquer ces variations, des tentatives pour corréler ces épaisseurs à des paramètres tels que la dimension de l'ouverture initiale de la fissure et la composition du laitier ont été réalisées.

L'influence de la dimension de l'ouverture initiale de la fissure avant la précipitation des produits de corrosion a été testée pour 16 échantillons sur plusieurs dizaines de fissures pour chacun d'entre eux. Les résultats sont représentés sur la Figure 81. Pour une même taille d'ouverture initiale, les épaisseurs de verre altéré mesurées peuvent être extrêmement variables. Aucune relation apparente n'a pu être mise en évidence entre l'épaisseur d'altération et ce paramètre aussi bien au sein d'un même échantillon que pour l'ensemble des laitiers testés. Dans le cas de fissures présentant un faciès de type 2, les épaisseurs des deux couches de verre altéré (VA1 et VA2) ont aussi été testées séparément. De même, aucune corrélation n'a pu être mise en évidence.



**Figure 81 : Graphique représentant l'épaisseur de verre altéré (en  $\mu\text{m}$ ) en fonction des dimensions de l'ouverture initiale (en  $\mu\text{m}$ )**

Le constat est identique pour l'influence de la composition du verre sain : une fissure peut avoir une altération jusqu'à quinze fois plus importante qu'une autre alors qu'elles ne sont distantes que de quelques micromètres et que cela correspond à une même composition de verre sain. Ces deux paramètres (ouverture initiale et composition du verre) pris séparément ne semblent donc pas contrôler directement l'altération globale du verre.

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cette absence de corrélation entre ces paramètres et les épaisseurs d'altération. Une possibilité serait que plusieurs paramètres influencent simultanément et de manière plus ou moins couplée l'altération du verre. On peut aussi penser qu'un autre paramètre non identifié (taux de renouvellement de l'eau, distance à une source de fer...) joue un rôle prépondérant. Enfin, la complexité de la géométrie du réseau de fissures observée par tomographie (cf. Partie III.A.1) pourrait aussi expliquer une partie de ces variations d'épaisseur: si la géométrie des fissures joue un rôle important, l'observation en 2D n'en rend pas compte. En outre, il est peu probable que les coupes transverses, à partir desquelles le comptage a été effectué, soient perpendiculaires à l'axe de la fissure vu leurs nombreuses courbures. Ceci induit donc un biais qui peut fausser nos interprétations.

**Des épaisseurs de verre altéré allant de la centaine de nanomètres à une vingtaine de micromètres ont été mesurées. Les épaisseurs les plus importantes correspondent aux fissures des bords extérieurs des laitiers qui débouchent sur l'extérieur. Au cœur des laitiers, les variations d'épaisseurs n'ont pu être corrélées ni à la dimension de l'ouverture initiale des fissures ni à la composition des laitiers.**

## **Chapitre IV**

### **Altération à court terme : Etude expérimentale d'un système synthétique**



## **Chapitre IV : Altération à court terme**

### **Etude expérimentale d'un système synthétique**

#### **A. Lixiviation en température et en eau pure**

Dans cette partie, un verre synthétique, réplique d'un laitier, a été altéré afin d'acquérir les paramètres cinétiques de son altération. Ce verre a été élaboré en se basant sur les caractéristiques d'un laitier de référence afin de disposer de quantités suffisantes de matériau sain, de composition et de microstructure maîtrisées (pour plus de détail, voir Annexe 1).

#### **1. Détermination de la vitesse initiale de dissolution**

Pour déterminer la vitesse initiale de dissolution du verre en eau pure, des tests de lixiviation ont été réalisés grâce à des dispositifs de type « Soxhlet dérivé », développés pour les verres nucléaires. Ces tests ont été effectués à différentes températures pour pouvoir en déduire l'énergie d'activation de la réaction de dissolution du verre.

##### **a) Test en Soxhlet dérivé à 30°C**

Les résultats des altérations en Soxhlet dérivé permettent de suivre le relâchement des éléments du verre au cours du temps et donc d'appréhender les mécanismes en jeu lors de la dissolution du verre. La valeur de la vitesse initiale, nommée  $V_0$ , est obtenue par régression linéaire à partir de l'évolution en fonction du temps des pertes de masses normalisées des éléments traceurs de la dissolution.

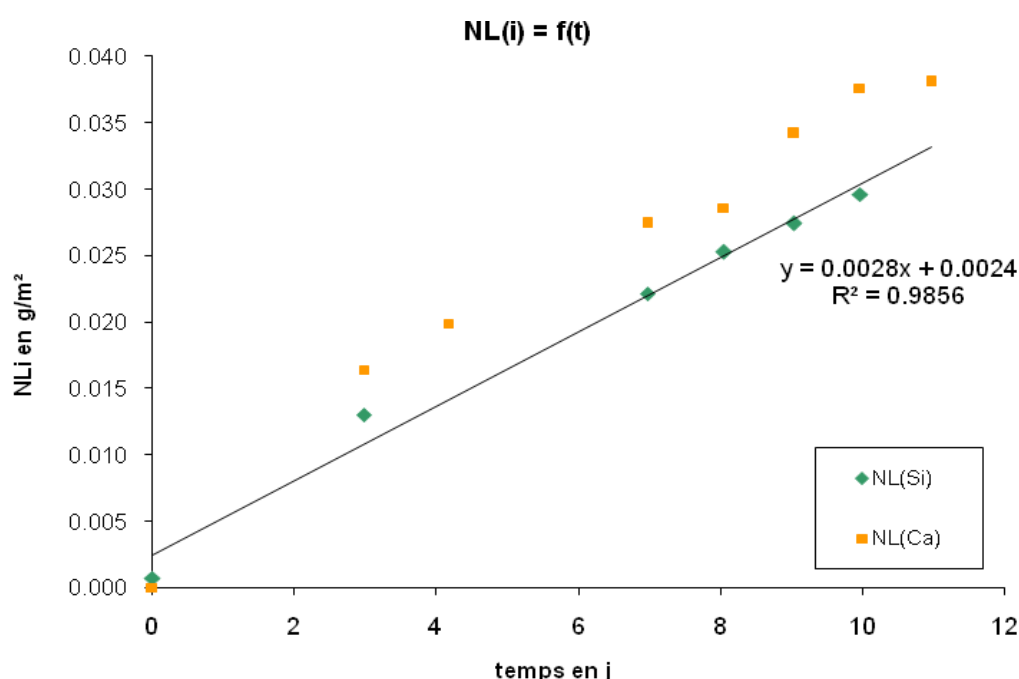
Ainsi, dans le cas le plus simple, on s'attend à observer, dès le début du test, un comportement linéaire des concentrations en solution des éléments traceurs, caractéristique de la dissolution du réseau vitreux. La pente de la droite attendue est alors directement liée à la vitesse intrinsèque d'hydrolyse des liaisons iono-covalentes du réseau (Si-O-M avec  $M = \text{Si, Al, B...}$ ).

Du bore avait été ajouté à la composition initiale du verre afin de servir de marqueur de l'altération (par analogie aux verres nucléaires). Cependant, ce dernier n'a pas pu être utilisé comme traceur pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la teneur en bore dans le verre est très



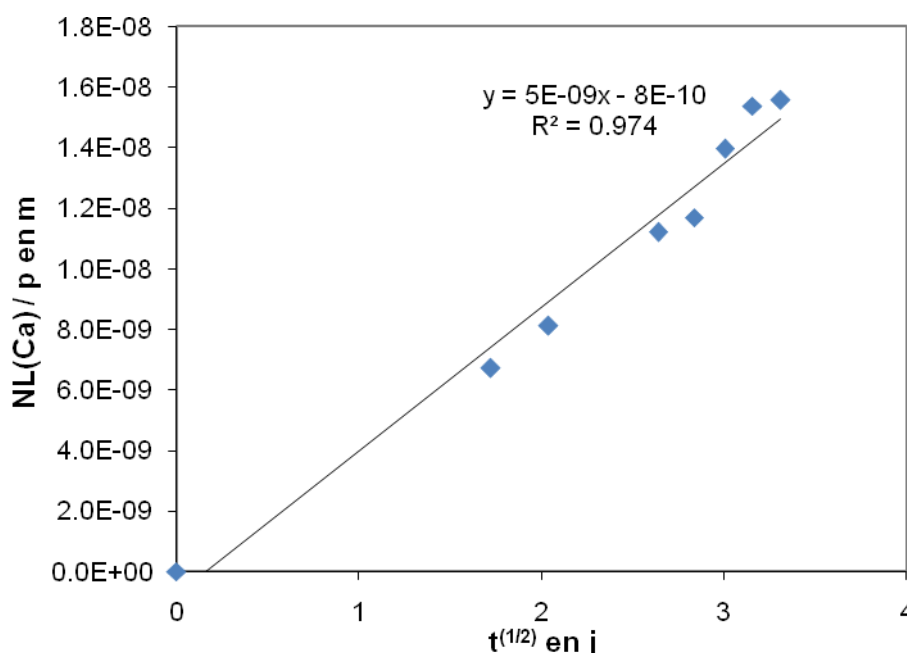
faible car le bore s'est en partie évaporé lors de l'élaboration, ce qui implique des concentrations en solution difficiles à analyser. De plus, la répartition de cet élément dans les deux phases du verre démixté n'est pas connue ; la majorité du bore pourrait se trouver dans les sphérules et les concentrations mesurées en solution ne seraient alors pas représentatives de la dissolution de la matrice (que l'on considère comme étant la seule à s'altérer).

A défaut du bore, le silicium a été utilisé pour déterminer la vitesse initiale. Celle-ci est obtenue par régression linéaire à partir des évolutions de pertes de masse normalisées (cf. Figure 82). La valeur de  $V_0$  est estimée à  $0,0028 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  à  $30^\circ\text{C}$ .



**Figure 82 : Evolution des pertes de masses normalisées en fonction du temps à  $30^\circ\text{C}$**

Concernant le calcium, l'allure de la courbe des pertes de masse normalisées pour cet élément en fonction du temps est parabolique, ce qui est caractéristique d'un comportement diffusif. Il est donc envisageable que le relâchement du calcium en solution soit contrôlé par un mécanisme d'interdiffusion (Cranck, 75). En utilisant la loi de Fick, il est possible d'estimer une valeur du coefficient de diffusion associé à ce processus. Celle-ci est obtenue à partir de la régression linéaire de la droite  $\text{NL}(\text{Ca})/\rho = f(\sqrt{t})$  qui est présentée sur la Figure 83 (avec  $\rho$  la masse volumique du verre). A  $30^\circ\text{C}$ , on obtient  $D = 2,9.10^{-22} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .



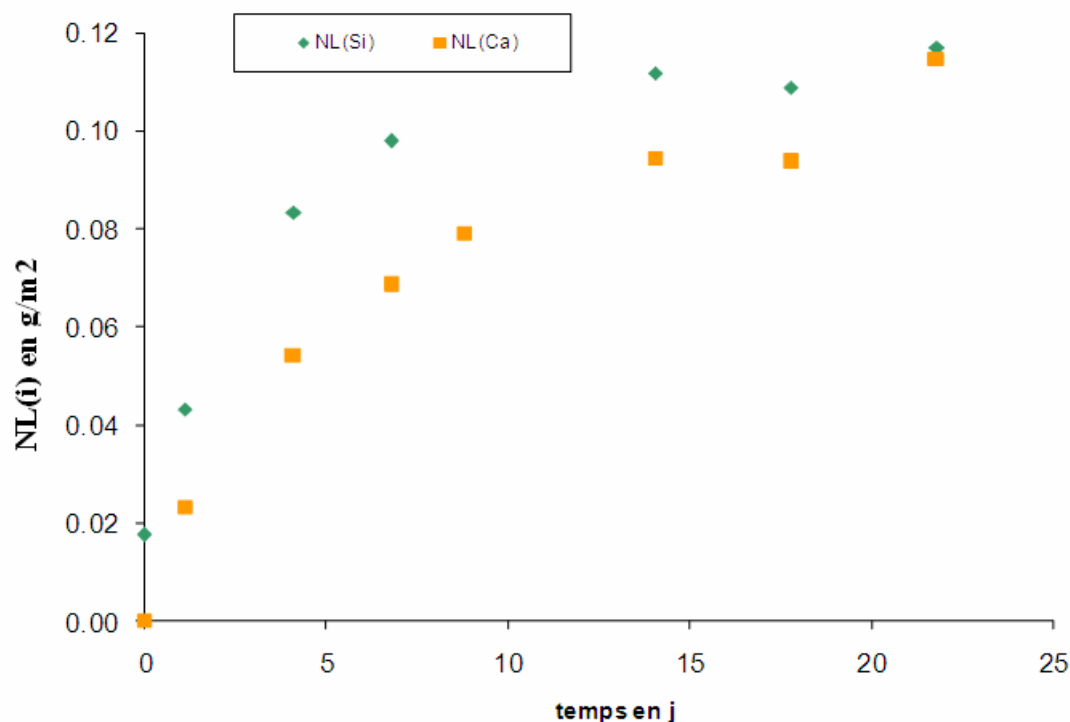
**Figure 83 : Evolution des pertes de masse normalisées du calcium sur la masse volumique du verre en fonction de la racine carrée du temps (à 30°C)**

La vitesse initiale de dissolution du verre synthétique à 30°C déterminée au moyen d'un test en Soxhlet dérivé de  $V_0$  donne une valeur de 0,0028 g.m<sup>2</sup>.j<sup>-1</sup>. Une valeur du coefficient de diffusion du calcium a aussi été déterminée ( $D = 2,9.10^{-22}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).

#### b) Test en Soxhlet dérivé à 50°C

A 50°C, les pertes de masse du verre, calculées à partir du silicium s'infléchissent après seulement quelques jours d'altération (cf. Figure 84). Il semble donc que le stade d'altération en régime de vitesse initiale soit très bref pour ce verre à cette température.

Dans ce cas, déterminer avec précision la vitesse initiale d'altération du verre s'avère difficile. En considérant que le verre s'est tout de même altéré à une vitesse constante et maximale dans les premiers jours du test, on peut toutefois déterminer une valeur de la vitesse initiale à partir des données des premiers jours d'altération. La pente de la courbe de la Figure 84 pour les 6 premiers jours donne une valeur de  $V_0$  de 0,01 g.m<sup>2</sup>.j<sup>-1</sup>. Etant donné que seuls quelques points sont utilisés dans ce calcul, l'incertitude associée à cette valeur est certainement grande et difficile à estimer.

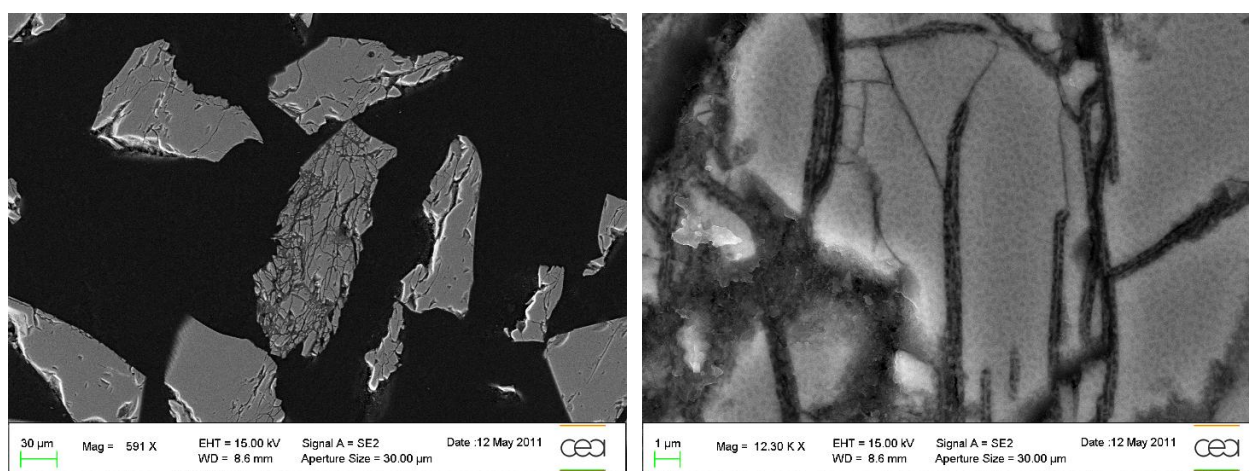


**Figure 84 : Evolution des pertes de masses normalisées en fonction du temps à 50°C**

Une vitesse moyenne d'altération du verre peut aussi être calculée à partir des épaisseurs d'altération des grains mesurées en fin de test. Pour effectuer ce type de calcul, un facteur est appliqué afin de tenir uniquement compte de l'altération de la phase de matrice vitreuse (qui représente 70% du volume) sans les sphérules. Ce même coefficient est utilisé dans le calcul des  $V_0$  à partir des données des lixiviations. A 50°C et en prenant la densité mesurée de ce verre ( $d = 2,45$ ), cette vitesse est de  $0,0026 \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$ .

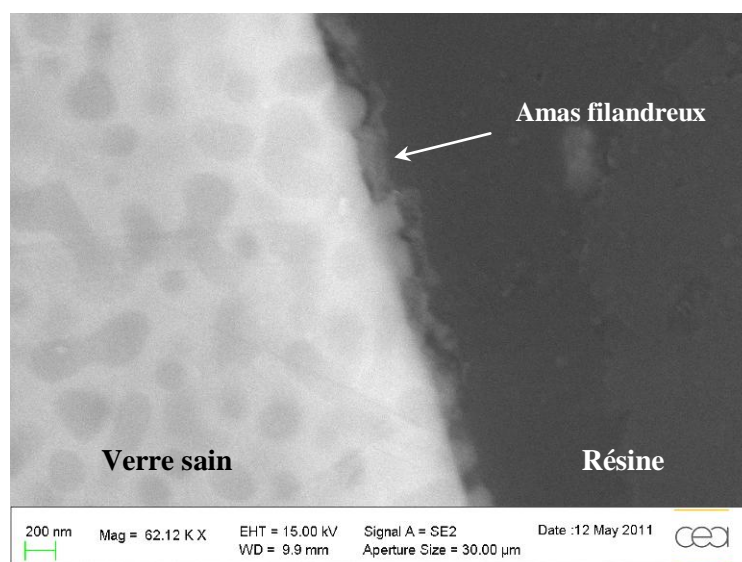
L'observation et la caractérisation de la poudre de verre altéré peut apporter des éléments d'interprétation de ces données. En effet, pour ce type de verre, l'évaluation de l'altération par mesure des concentrations en solution peut être faussée par plusieurs phénomènes. A 50°C, l'aspect de certains grains semble suspect : en section polie, ils apparaissent fracturés (cf. Figure 85). Cet éclatement des grains pourrait être la conséquence du traitement thermique appliqué au verre lors de l'élaboration afin d'obtenir la microstructure voulue (verre démixté avec contrôle de la taille des sphérules). Des contraintes locales auraient pu s'accumuler dans le verre lors de cette étape conduisant à une fracturation des grains par corrosion sous contrainte pendant la lixiviation.

Dans ces nouvelles fissures, le verre s'est aussi altéré ; la surface d'altération a donc fortement augmenté. La proportion de ces grains éclatés ainsi que la nouvelle surface développée sont difficiles à évaluer ; cependant, ce phénomène pourrait expliquer la brusque chute de vitesse si les quantités de silicium relâchées par l'altération de ces nouvelles surfaces sont assez importantes pour permettre d'atteindre la saturation rapidement. En outre, une erreur est aussi commise sur les pertes de masse normalisées car ces dernières sont calculées en fonction de la surface d'altération qui augmente au cours du temps. Il aurait fallu effectuer des tests de reproductibilité pour s'affranchir de ce problème. Cependant, ce phénomène a été rencontré dans plusieurs expériences et semble donc difficile à éviter.



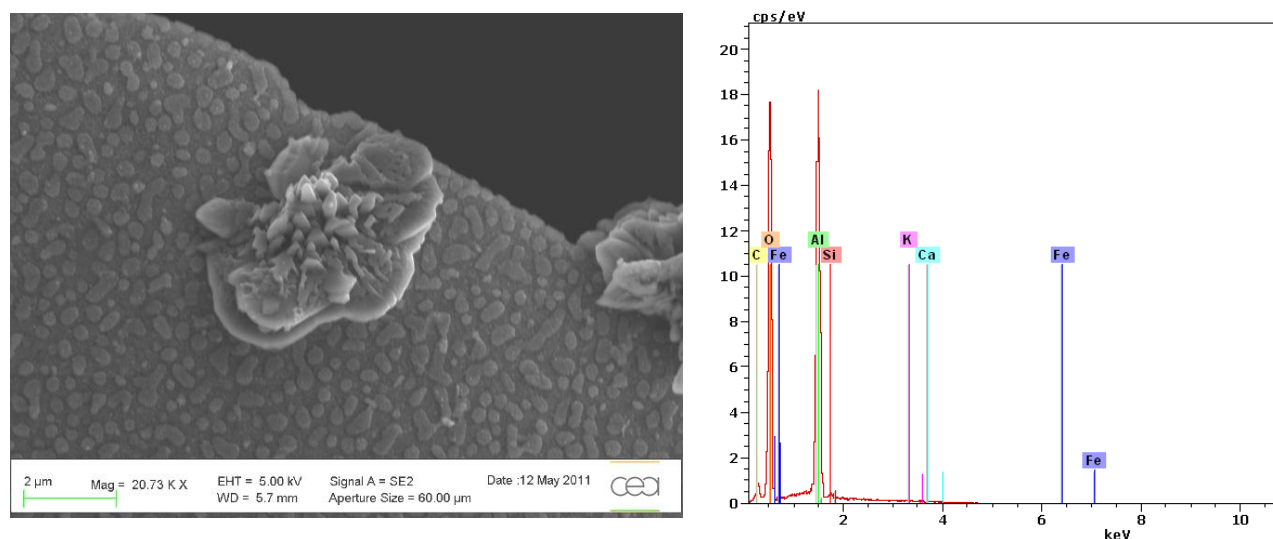
**Figure 85 : Images MEB-FEG d'un grain très fracturé après lixiviation à 50°C**

L'observation des grains « normalement » altérés à 50°C (sans fracturation) montre que la couche de sphérules la plus proche de la surface n'est plus entièrement entourée de verre. En effet, la moitié de leur volume semblent ressortir du verre, comme si la matrice vitreuse dans laquelle elles sont dispersées s'était totalement dissoute. De façon sporadique (cf. Figure 86), des amas filandreux sont visibles autour des sphérules comme si une partie des éléments du verre avait précipité ou s'était recondensée. Si cette hypothèse est exacte, la formation de ces amas pourrait être corrélée au ralentissement de la vitesse de passage en solution du silicium au-delà de quelques jours d'expérience.



**Figure 86 : Image MEB-FEG d'un grain altéré en Soxhlet dérivé à 50°C**

L'aluminium dissous ne se comporte pas comme le silicium. En effet, ce dernier précipite sous forme de cristaux (cf. Figure 87) dont la morphologie et la composition semblent indiquer qu'il s'agit de gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) (Sweegers, 02).



**Figure 87 : Image MEB-FEG d'un cristal supposé de gibbsite et le spectre EDS associé, observé sur un grain altéré en Soxhlet dérivé à 50°C**

Le calcul des indices de saturation par CHESS à partir des analyses de solution indique que dans ces conditions, seules des phases à base d'aluminium peuvent précipiter (telles que le diaspoire, la boehmite et la gibbsite). La forme des cristaux montre qu'ici seule la gibbsite a précipité.

Pour le calcium, un comportement similaire à celui observé à 30°C est constaté. La régression linéaire de la droite  $NL(Ca)/\rho = f(\sqrt{t})$  donne  $D = 1,1 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 50°C (cf. Figure 89).

**La détermination de la vitesse initiale de dissolution du verre synthétique à 50°C au moyen d'un test en Soxhlet dérivé est délicate. Une chute de la vitesse de relâchement du silicium se produit dès le début de l'altération ; les éléments du verre solubilisés précipitent sous forme d'amas filandreux ou de phases cristallisées (gibbsite). Une fracturation de certains grains au cours du test est mise en évidence. Malgré ces difficultés, l'ordre de grandeur de  $V_0$  serait de  $0,01 \text{ g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{j}^{-1}$ . Une valeur du coefficient de diffusion du calcium a aussi été déterminée ( $D = 1,1 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).**

### c) Test en Soxhlet dérivé à 70°C

A la différence du test à 50°C, il faut plusieurs jours avant que les concentrations en solution ne soient mesurables alors qu'on s'attendait à ce que l'altération soit plus prononcée à plus haute température (cf. Figure 88). De plus, l'observation des grains altérés ne montre pas la présence de phases précipitées ou recondensées (amas filandreux ou gibbsite). Le comportement du verre face à l'altération semble ainsi différent des tests en Soxhlet dérivé à 50°C.

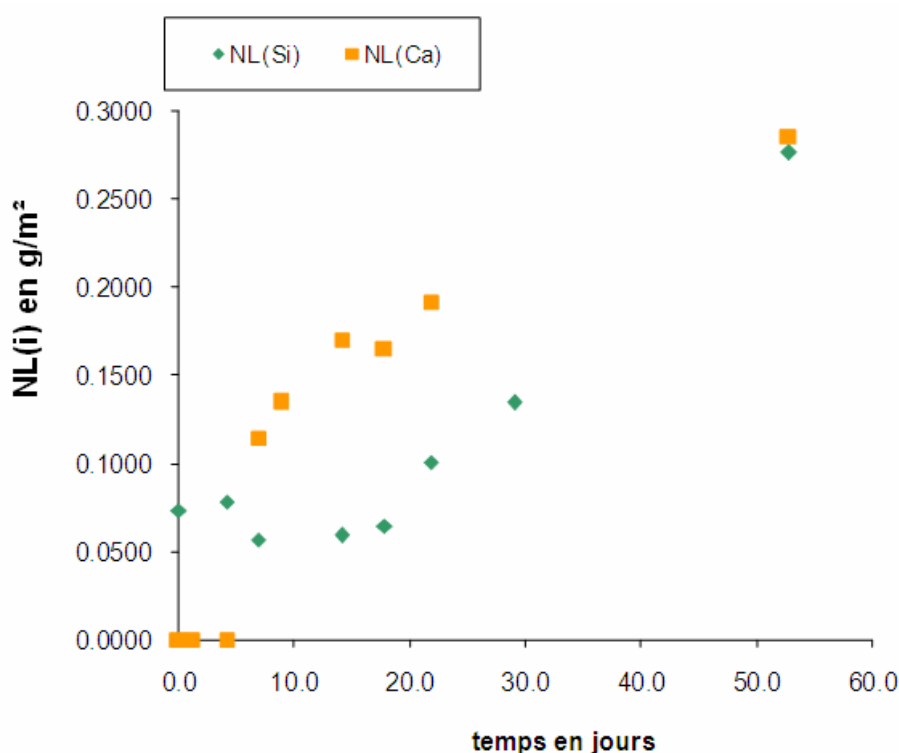


Figure 88 : Evolution des pertes de masses normalisées en fonction du temps à 70°C

Si l'altération n'est pas mesurable dans les premiers jours de l'expérience, par la suite le comportement du silicium semble confirmer un régime d'altération en vitesse initiale de dissolution. Une régression linéaire sur les pertes de masse normalisées en silicium est possible et permet de déterminer une vitesse de  $0,005 \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$ . Il est très étonnant d'obtenir une vitesse initiale d'altération plus faible à  $70^\circ\text{C}$  qu'à  $50^\circ\text{C}$ . On peut donc se demander si les mécanismes qui se produisent sont les mêmes à ces deux températures. Si ce n'est pas le cas, augmenter la température ne signifierait pas seulement accélérer les réactions mais cela impliquerait aussi des changements profonds dans le processus d'altération.

A  $70^\circ\text{C}$ , la courbe des pertes de masse normalisées en calcium en fonction du temps est parabolique de la même façon qu'à  $50^\circ\text{C}$ . Seul le comportement du calcium semble donc similaire dans ces deux expériences. La valeur du coefficient de diffusion estimée par la loi de Fick à  $70^\circ\text{C}$  est  $D = 2,5.10^{-21} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

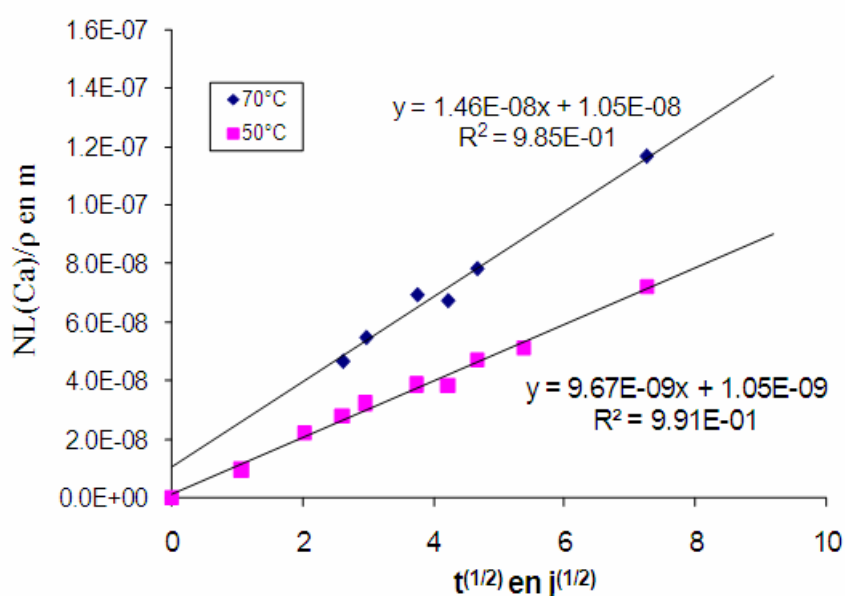


Figure 89 : Evolution des pertes de masse normalisées du calcium sur la masse volumique du verre en fonction de la racine carrée du temps

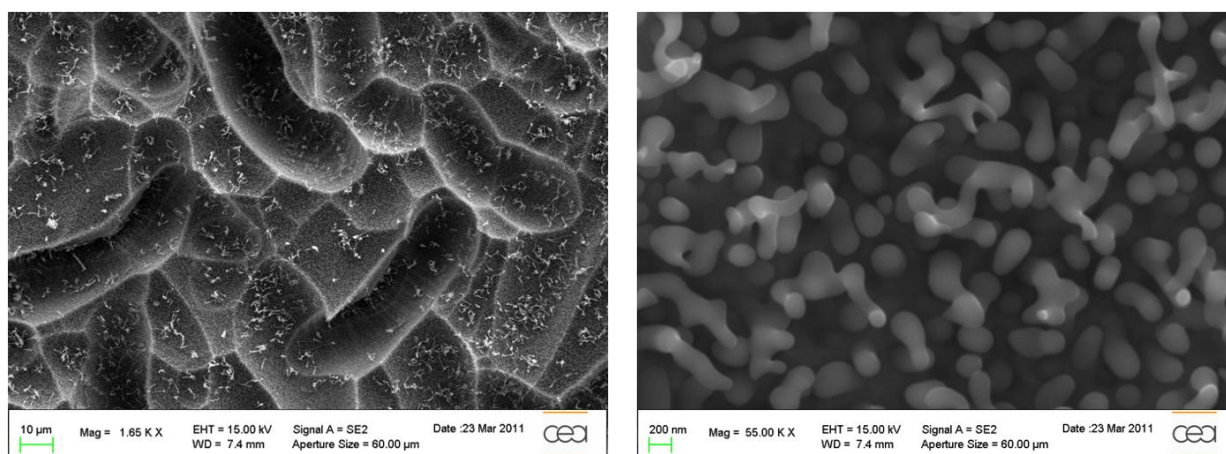
Le test Soxhlet dérivé à  $70^\circ\text{C}$  permet de déterminer une valeur du coefficient de diffusion du calcium ( $D = 2,5.10^{-21} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ) ainsi qu'une valeur de vitesse initiale de  $0,005 \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$ . Cependant cette valeur de  $V_0$  moins élevée qu'à  $50^\circ\text{C}$  et l'absence de phases précipitées interrogent sur le comportement du verre en température. Le processus d'altération n'est peut-être pas comparable à ces deux températures.



#### d) Test en Soxhlet à 100°C

Pour tenter de mesurer la vitesse initiale de dissolution du verre à une autre température que celles étudiées précédemment, une lixiviation d'un coupon de verre synthétique a été réalisée à 100°C à partir d'un test Soxhlet classique.

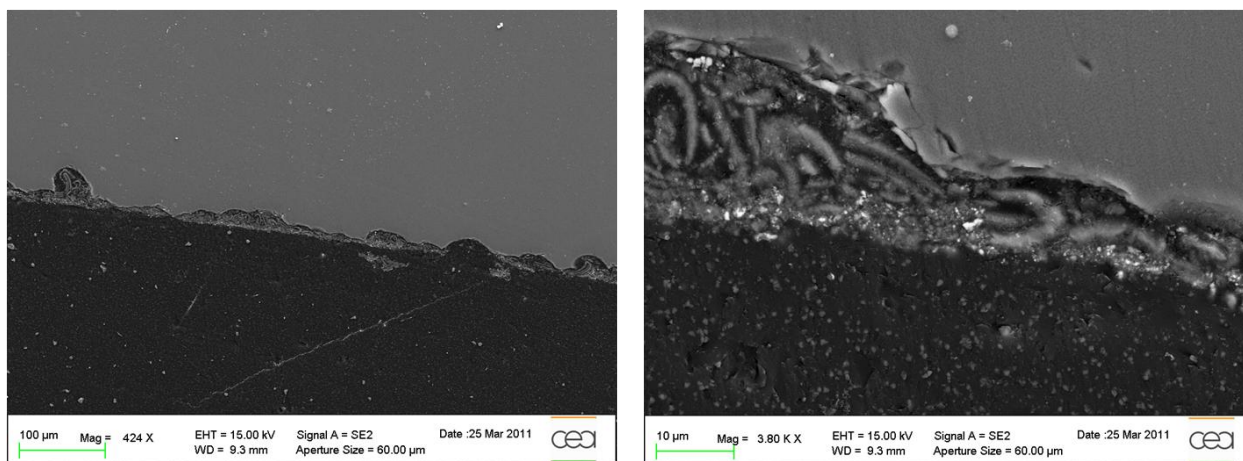
Après environ un mois d'altération, le coupon a subi une dégradation beaucoup plus importante que celle attendue. Visuellement, ce dernier comporte en surface une couche noire qui s'effrite. La surface du verre observée par MEB-FEG montre que sous cette couche, le verre est parcouru de sillons qui creusent la matière sur au moins une dizaine de micromètres de profondeur (cf. Figure 90). Dans le fond des sillons, les sphérules ressortent nettement et tapissent la surface.



**Figure 90 : Images MEB-FEG de la surface du coupon altéré en Soxhlet à 100°C**

Le coupon altéré a ensuite été enrobé dans de la résine pour pouvoir être étudié sur la tranche. Les images par MEB-FEG permettent de constater que le verre peut être altéré localement sur plus de 40 µm. Elles indiquent aussi que la matière dissoute a précipité dans les sillons, remplissant l'espace initialement occupé par le verre. Les cartographies EDS de ces zones confirment la présence des principaux éléments constitutifs du verre à l'exception du calcium et montrent également des cristaux riches en fer (qui apparaissent en blanc sur la Figure 91) principalement localisés à la surface de cette couche. Ceux-ci ont été identifiés par microspectrométrie Raman comme étant de la magnétite.





**Figure 91 : Images MEB-FEG du coupon altéré en Soxhlet à 100°C observé sur la tranche**

Sur la base de ces observations, il semble que les mécanismes d'altération de ce verre soient très différents à 100°C de ceux à des températures moins élevées. La valeur de  $V_0$  de cette expérience ne peut donc pas être utilisée pour déterminer l'énergie d'activation des réactions de dissolution de ce verre car il est probable que des énergies différentes soient associées aux réactions à basse et haute température.

**L'altération d'un coupon de verre synthétique selon un test Soxhlet à 100°C est très importante. Le verre est creusé de sillons et les éléments solubilisés ont précipité à sa surface. De plus, pour ce verre, l'augmentation de la température ne semble pas uniquement affecter la vitesse d'hydrolyse du réseau silicaté, comme c'est le cas pour les verres nucléaires.**

#### Conclusion sur les tests Soxhlet et Soxhlet dérivés

La méthodologie de lixiviation du verre utilisant des tests de type Soxhlet semble finalement difficile à appliquer à ce verre archéologique. En effet, en augmentant la température, il n'est pas certain que les mécanismes d'altération soient comparables (particulièrement à 100°C), ce qui implique qu'aucun paramètre cinétique déduit à ces températures ne peut être extrapolé pour les basses températures. Ainsi, plus on travaillera à des températures basses (proche de la température du sol de Glinet), plus les résultats seront transposables pour les laitiers archéologiques. La valeur de  $V_0$  la plus fiable est donc celle déterminée à 30°C (la valeur à 50°C présente beaucoup d'incertitudes) et il n'est pas possible de déterminer l'énergie d'activation à partir des expériences à plus haute température.

En outre, même à basse température, la mise en place d'un protocole pour travailler dans des conditions optimales reste difficile. Par exemple, à 50°C avec le verre synthétique de cette étude, il ne semble pas possible de maintenir les conditions expérimentales requises pour un régime de vitesse initial, pendant un temps suffisant pour une mesure précise de la vitesse. D'autres biais peuvent aussi intervenir. La fracturation de grains a été constatée à de nombreuses reprises sur différents types d'expériences, la surface d'altération n'est donc plus un paramètre fixe, ce qui rend difficile l'interprétation des résultats. De plus, les concentrations en solution plus importantes peuvent empêcher le maintien du système en régime initial de dissolution.

Toutes ces difficultés laissent supposer que les expériences, largement utilisées pour les verres nucléaires sont difficiles à adapter pour ce type de verre. Une autre méthodologie aurait pu être testée pour confirmer les résultats des tests en Soxhlet. Par exemple, on peut imaginer des expériences où des coupons de verre, en partie protégés par un dépôt étanche de chrome puis d'or, seraient altérés en eau pure et en température. A la fin de l'expérience, les épaisseurs d'altération seraient évaluées grâce à une pointe AFM, la portion de verre protégée servant de témoin de la surface initiale du verre.

## **2. Etude de la chute de vitesse**

Cette étude a été réalisée grâce à des altérations en eau pure et en conditions statiques. Deux expériences ont été menées à 50°C avec des S/V différents ( $138\text{ cm}^{-1}$  et  $7\text{ cm}^{-1}$ ) et une à 15°C et à  $138\text{ cm}^{-1}$ .

### **a) Evolution du pH**

Dans ces expérimentations, le pH est suivi au cours du temps (cf. Figure 92). La valeur du pH dépend notamment de la température et du rapport S/V, ce qui explique que les pH initiaux soient différents (entre 9 et 10 selon les cas). Dans toutes ces expériences, le pH diminue au cours du temps pour se stabiliser vers 8-8,3. Cette diminution peut s'interpréter comme le résultat de l'oxydation du fer en solution. En effet, initialement le fer est présent dans le verre sous forme réduite mais les conteneurs en Téflon utilisés n'étant pas complètement étanches à l'air, il est probable que ce dernier se transforme partiellement en  $\text{Fe}^{3+}$ . Ceci est confirmé par le calcul du pH par CHESSE à partir des analyses de solution qui, lorsque les concentrations en fer peuvent être mesurées, montre une diminution du pH si le degré d'oxydation du fer est 3+ plutôt que 2+.

Un autre effet pourrait s'ajouter à celui décrit précédemment pour expliquer cette diminution : celui de la carbonatation du milieu. Le  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère peut jouer un rôle dans la baisse du pH comme cela a déjà été constaté dans les travaux de thèse d'Aurélien Verney-Carron (08a).

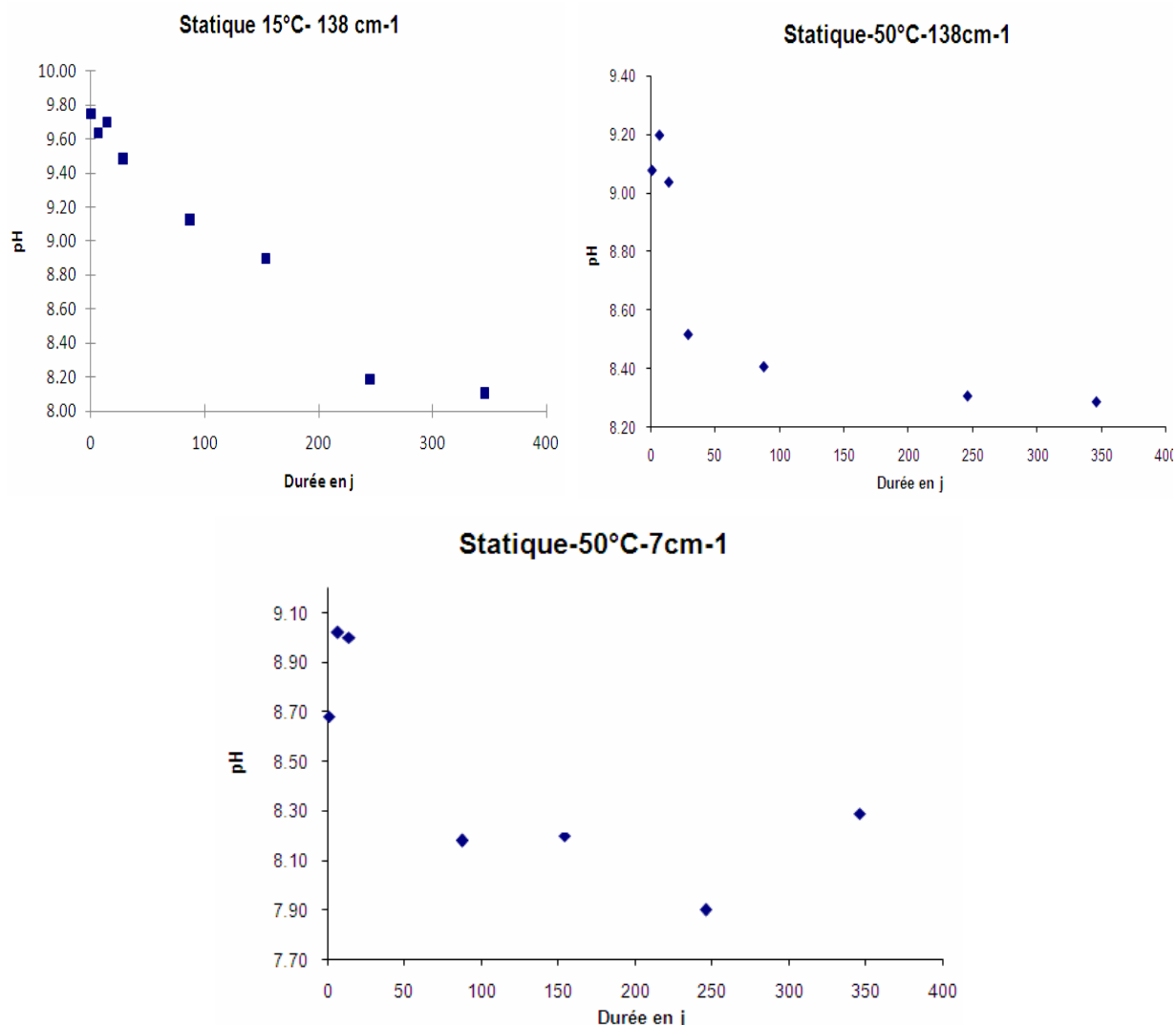


Figure 92 : Evolution du pH en fonction du temps pour les différents tests statiques

#### b) Comportement des différents éléments

Le comportement des différents éléments peut être apprécié par le suivi des pertes de masse normalisées au cours du temps (cf.

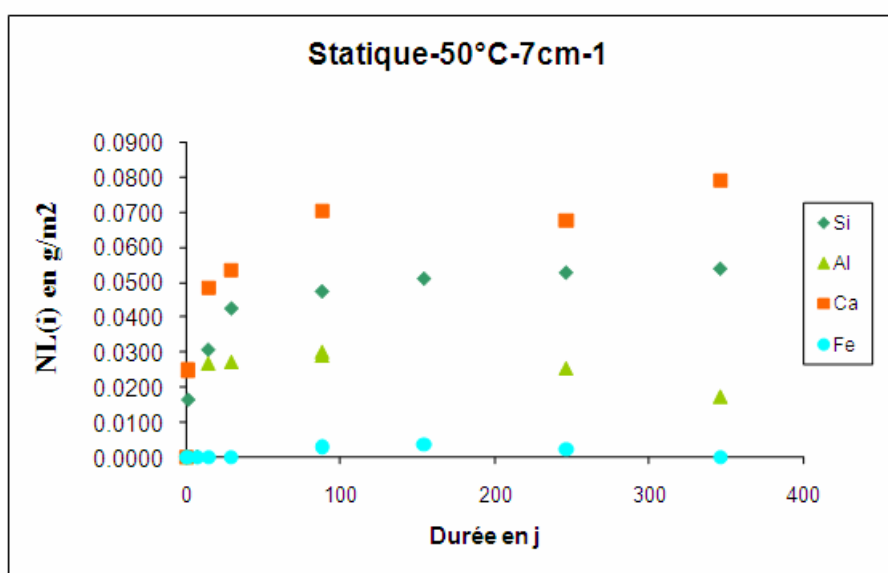
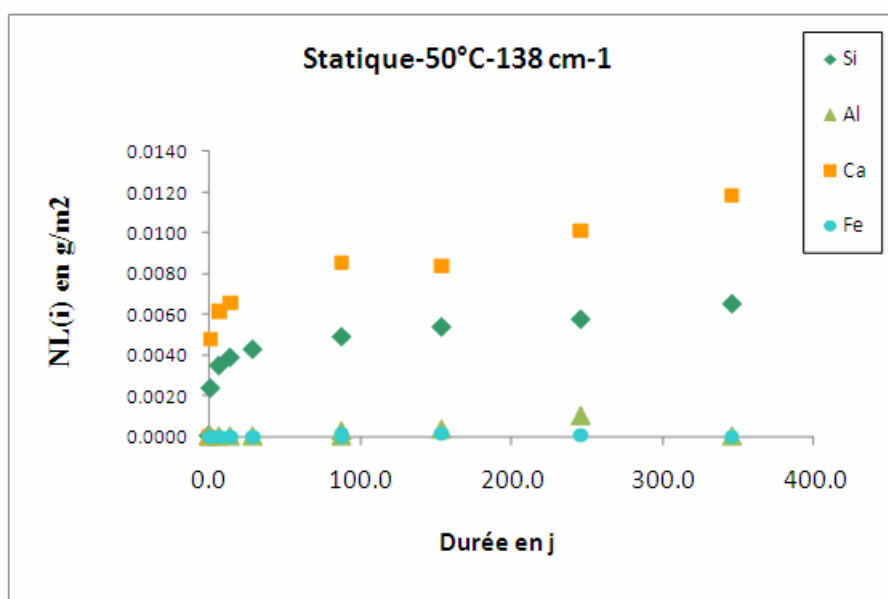
Figure 93). Malheureusement, les faibles concentrations en solution permettent de suivre uniquement le silicium et le calcium (et parfois l'aluminium). Dans les différentes expériences, le relâchement du calcium semble toujours un peu plus important que celui du silicium.

Durant les 100 premiers jours de l'altération, l'allure des courbes de relâchement du silicium et du calcium est similaire, montrant une atténuation des concentrations en solution. Au-delà, pour les expériences à  $138\text{ cm}^{-1}$ , les teneurs en calcium augmentent fortement en suivant un comportement linéaire tandis que le silicium atteint un plateau. La dissolution devient donc plus sélective pour cet élément qui, visiblement ne précipite pas en solution.

Pour le test statique à  $50^\circ\text{C}$  et  $7\text{ cm}^{-1}$ , la chute de la concentration en aluminium peut s'expliquer par la précipitation de phases secondaires comme la gibbsite (déjà observée pour le test en Soxhlet à  $50^\circ\text{C}$ ).

En prenant le calcium comme traceur de la dissolution du verre, le test à  $15^\circ\text{C}$  et  $138\text{ cm}^{-1}$  et le test à  $50^\circ\text{C}$  et  $7\text{ cm}^{-1}$  donnent une vitesse résiduelle de l'ordre de  $3.10^{-5}\text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$ . Une valeur de  $2.10^{-5}\text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$  est obtenue pour le test à  $50^\circ\text{C}$  et  $138\text{ cm}^{-1}$ . Il semble donc que le rapport S/V et la température aient peu d'influence sur la valeur de cette vitesse.

Pour les tests à  $50^\circ\text{C}$ , la chute de vitesse est d'environ trois ordres de grandeur si on considère la valeur de vitesse initiale déterminée par test Soxhlet ( $0,01\text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$ ).



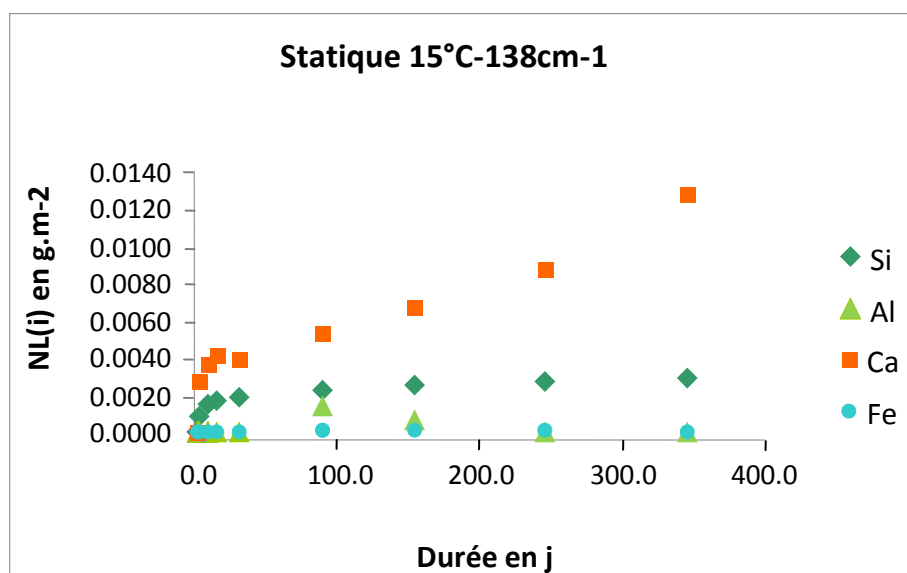


Figure 93 : Evolution des pertes de masse normalisées en fonction du temps pour les différentes expériences en statique

Les tests en statique montrent une chute de vitesse lors des 100 premiers jours. Les vitesses résiduelles semblent peu impactées par le rapport S/V et la température. On observe aussi une diminution du pH certainement liée à l'oxydation du fer et à la carbonatation du milieu.

## B. Expériences intégrales

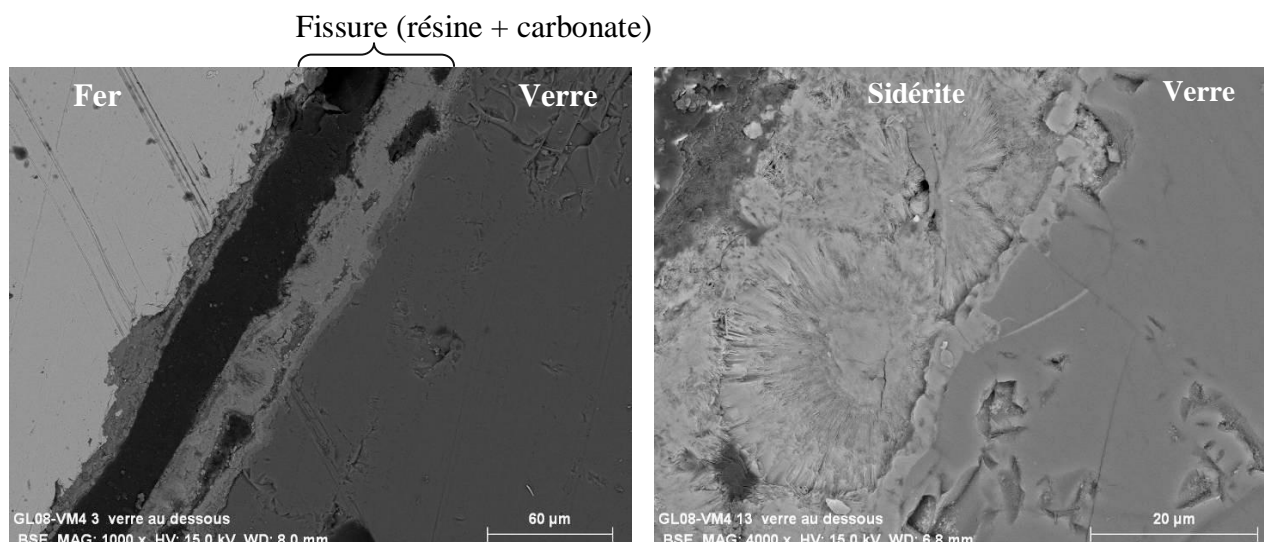
La lixiviation du verre en eau pure en laboratoire, permet de définir certaines de ses caractéristiques comme la vitesse initiale ; cependant, elle ne rend pas compte des conditions réelles d'altération. Pour apprécier les effets liés au milieu naturel d'enfouissement, une série d'échantillons a été enterrée dans l'argile du site de Glinet. Ce type d'expériences permet de s'affranchir d'une partie des problèmes rencontrés précédemment comme les changements de mécanismes liés à la température ou la fracturation des grains. Ces expériences ont aussi pour objectif de renseigner sur la chronologie des étapes de l'altération au sein de fissures modèles, et notamment de déterminer à quel moment la précipitation des produits de corrosion a lieu. Les échantillons enfouis s'altèrent à la température du sol, c'est-à-dire autour de 10-15°C. Les vitesses d'altération du verre étant très lentes à ces températures, même une longue durée d'expérience ne permet pas de garantir une altération perceptible du verre. Pour cette raison, une autre série d'altération en laboratoire est menée à une température plus élevée (50°C).

### 1. Sur le site de Glinet

#### a) **Réplique du laitier en contact avec du fer**

Un assemblage de type *verre synthétique (représentatif des laitiers archéologiques)/fer* a été enfoui dans le sol de Glinet selon les conditions décrites dans la partie méthodologie (cf. paragraphe II.C.2.c). Au moment de réaliser cette expérience, le protocole d'élaboration du verre n'était pas achevé. Le verre synthétique utilisé présente la bonne composition mais une microstructure différente : il n'est pas démixté. De ce fait, il sera difficile de repérer l'altération de ce verre. En effet, comme cela l'a été constaté lors des lixiviations en eau pure, les sphérules d'un verre démixté constituent un bon indicateur de la surface originelle du verre.

Après 21 mois d'enfouissement, la plaquette de fer s'est corrodée sur 10 à 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Une partie des produits de corrosion se situe en interne de cette plaque et une autre précipite également dans l'espace entre les deux plaques. Environ un tiers de la fissure est comblée après moins de deux ans d'altération comme on peut le voir sur la Figure 94. Ainsi, il paraît très probable que le colmatage des fissures se produise rapidement dans les premières années d'enfouissement.

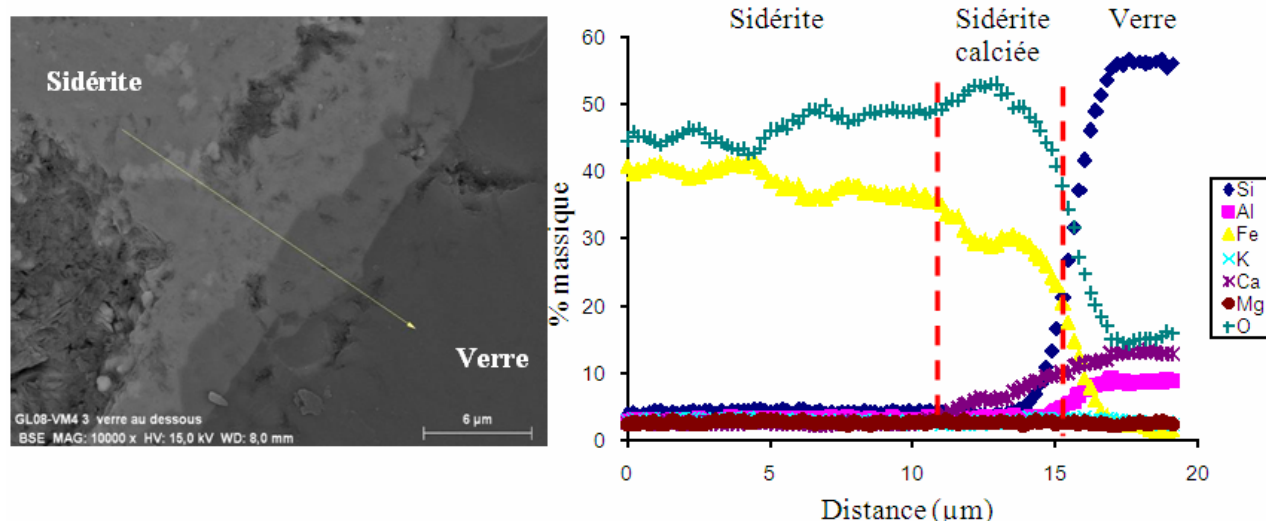


**Figure 94 : Images MEB-FEG de l'échantillon verre synthétique/fer après 21 mois d'altération sur site**

Les produits de corrosion sont identifiés par microspectrométrie Raman : il s'agit essentiellement de carbonates de fer (chukanovite et sidérite) et de calcium (calcite). Les différentes étapes de la croissance de ces phases sont visibles : celles-ci grandissent à partir de germe ou directement sur les parois de la fissure et adoptent une croissance concentrique jusqu'à ce que les différents nodules se rencontrent. Les parois du verre sont donc souvent en contact avec les produits de corrosion. Aucune altération du verre n'a pu être décelée à la jonction de ces deux zones par observation au MEB-FEG.

Ceci n'est pas étonnant étant donné les faibles vitesses initiales d'altération attendues d'après l'étude en laboratoire. En transposant à 10°C (température supposée du sol) à l'aide d'une loi d'Arrhenius (avec une énergie d'activation de 85 kJ/mol) la valeur de  $V_0$  obtenue à 30°C ( $0,0028 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ), on déduit une épaisseur de 70 nm. Cette épaisseur correspond à la valeur maximale que l'on obtiendrait si le régime de vitesse initiale était maintenu tout au long de l'expérience. Comme précisé précédemment, l'absence de démixtion rend de toute façon difficile l'observation de cette couche altérée.

S'il n'y a pas de verre altéré visible entre le verre sain et les carbonates, une couche spécifique est néanmoins observée du côté des produits de corrosion. Il s'agit d'une couche de carbonates de fer calcifiés (%Ca < 5% massique d'après les profils EDS réalisés en MEB-FEG, comme le présente la Figure 95).



On retrouve cette couche de carbonates de fer calciés à d'autres endroits dans la fissure mais elle est principalement localisée à proximité du verre. Comme le verre semble très peu altéré, il est probable que le calcium présent dans la sidérite provienne du milieu environnant très riche en calcium. Du reste, la forte teneur en calcium de l'eau du site peut aussi expliquer la présence de calcite dans la fissure. Comme la source de fer est également à proximité, il y a compétition entre la précipitation de carbonates de fer et de calcium, phénomène qui est à l'origine de la formation de cette phase mixte. Au sein des fissures des laitiers archéologiques, la calcite n'est rencontrée que très ponctuellement contrairement à la sidérite calciée qui est largement majoritaire. On peut donc supposer que l'altération des éléments métalliques après des années de corrosion apporte une grande quantité de fer qui favorise la formation de sidérite. Dans le cas où de la calcite aurait initialement précipité, celle-ci peut s'être transformée par la suite en sidérite par un phénomène de dissolution et reprécipitation comme certains auteurs l'ont déjà évoqué (Schlegel, 08 ; Stel, 09).

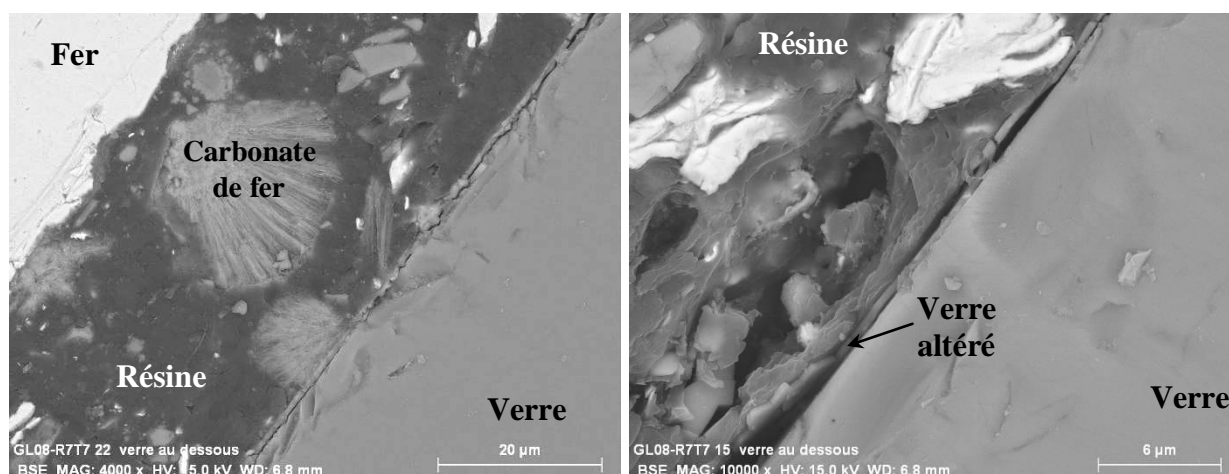
**Après 21 mois d'altération dans le sol de Glinet, la plaquette de fer de l'assemblage est corrodée sur environ 10 à 20 µm d'épaisseur tandis qu'aucune altération du coupon de verre n'est visible. Des phases de carbonates de fer (sidérite, chuckanovite) et de calcium (calcite) ainsi que des phases mixtes (sidérite calciée) ont précipité dans la fissure. Elles comblent environ un tiers de l'espace.**



## b) Verre SON68 en contact avec du fer

Un coupon de verre nucléaire SON68 assemblé avec une plaquette de fer a également été altéré dans les mêmes conditions, ce qui permet de comparer l'influence du fer dans les premiers stades de l'altération pour ces deux verres.

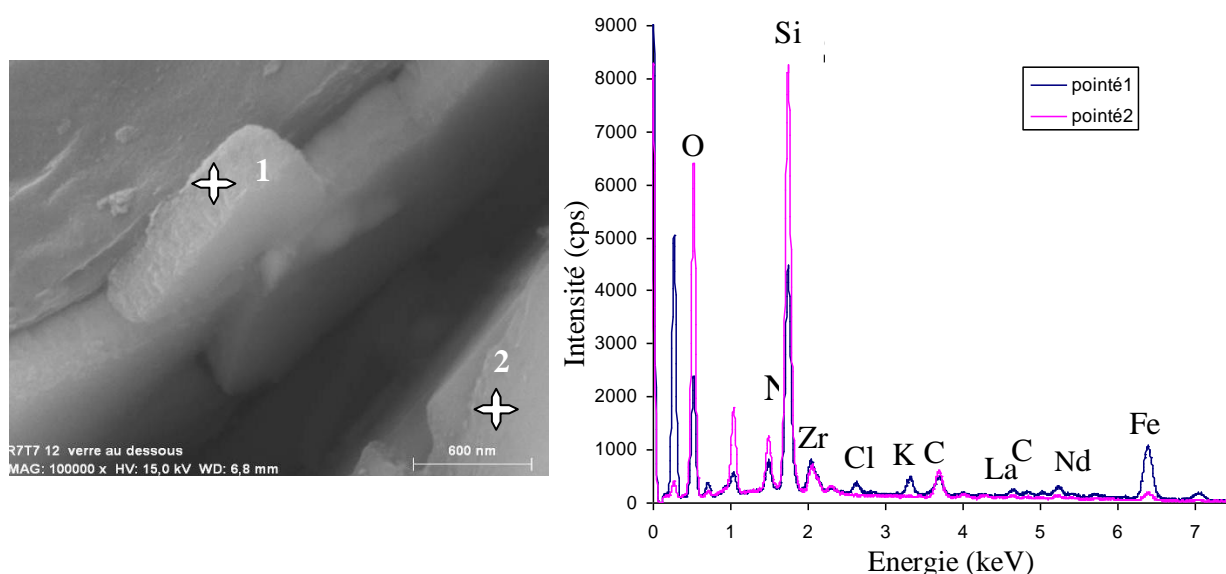
De la même façon que précédemment, le fer s'est altéré et les mêmes produits de corrosion sont identifiés dans la fissure. Mais cette fois-ci, l'altération du verre est clairement visible (cf. Figure 96). Une couche d'environ 0,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur en moyenne (entre 0,3 et 0,8  $\mu\text{m}$ ) se détache du verre sain. Le calcul de l'épaisseur théorique qui devrait être mesurée si le verre s'était altéré pendant 21 mois en vitesse initiale, donne une valeur de 0,35  $\mu\text{m}$ . Les ordres de grandeur des épaisseurs mesurées et théoriques sont donc cohérents, ce qui signifie que le régime de vitesse initiale est toujours effectif après 21 mois d'altération dans ce milieu anoxique et riche en fer.



**Figure 96 : Observation par MEB-FEG de l'échantillon SON68/fer : vue d'ensemble et zoom sur la couche de verre altéré**

L'analyse de cette couche par EDS (dont les spectres sont présentés en Figure 97) indique la présence de terres rares (Ce, La, Nd) et d'éléments insolubles tels que le zirconium qui permettent le maintien d'une partie de l'ancienne structure vitreuse dans la zone d'altération. Cette couche correspond donc bien au gel d'altération du verre. Par ailleurs, le fait qu'elle soit décollée témoigne de sa faible densité et donc du départ d'une part importante de ses principaux formateurs (Si, Al) (cf. Figure 97), ce qui est en accord avec une altération en vitesse initiale (Gin et al., 01).

Aucune phase précipitée contenant du silicium n'a pu être identifiée. Les mêmes phases carbonatées que dans l'expérience précédente sont observées, il semble donc que la nature des phases ne soient pas impactée par le silicium dissous.



**Figure 97 : Gel d'altération du verre SON68 : Repérage des pointés sur image MEB-FEG et spectres EDS obtenus**

Les éléments comme le fer, le chlore et le potassium proviennent de la solution environnante et ont pénétré dans la structure poreuse du gel. Il est intéressant de noter la forte teneur de ce gel en fer. Celui-ci, en modifiant la composition (et peut-être la structure ?) du gel pourrait ainsi avoir contribué à maintenir une vitesse d'altération du verre élevée. Cependant, la simple baisse de la proportion de silicium dans le gel peut également expliquer que le gel ne soit pas protecteur (Godon, 04).

**La plaquette de fer s'altère de la même manière que précédemment : des carbonates de fer précipitent dans la fissure. Le verre SON68 est aussi altéré : un gel d'altération dans lequel des éléments extérieurs au verre ont pénétré (notamment du fer) est présent. Un régime d'altération en  $V_0$  semble avoir été maintenu pendant les 21 mois d'enfouissement.**

## 2. En laboratoire

Les expériences d'altération sur le terrain ont montré que les vitesses d'altération du verre synthétique représentatif du verre de Glinet étaient trop faibles pour pouvoir observer la dégradation de ce matériau à la température du sol. C'est pourquoi une série d'expériences d'altération de fissures modèles à 50°C a été mise en place pour améliorer la compréhension

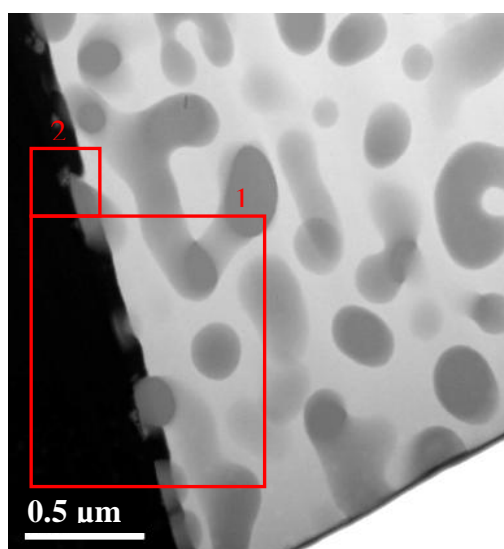
des premiers stades de l'altération du verre au sein d'une fissure. La température de ces expériences a été choisie de manière à accélérer les processus sans induire de changements des mécanismes d'altération. Trois cas sont envisagés : une fissure simple formée par deux plaques de verre, et deux fissures de verre contenant du fer, l'une sous forme de fer métallique et l'autre sous forme de sidérite. La comparaison de ces différents systèmes doit permettre d'apprécier l'effet du fer sur l'altération du verre ainsi que l'influence de son état de valence ( $\text{Fe}^0$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ). Ces expériences seront aussi examinées sous l'angle du couplage entre chimie et transport.

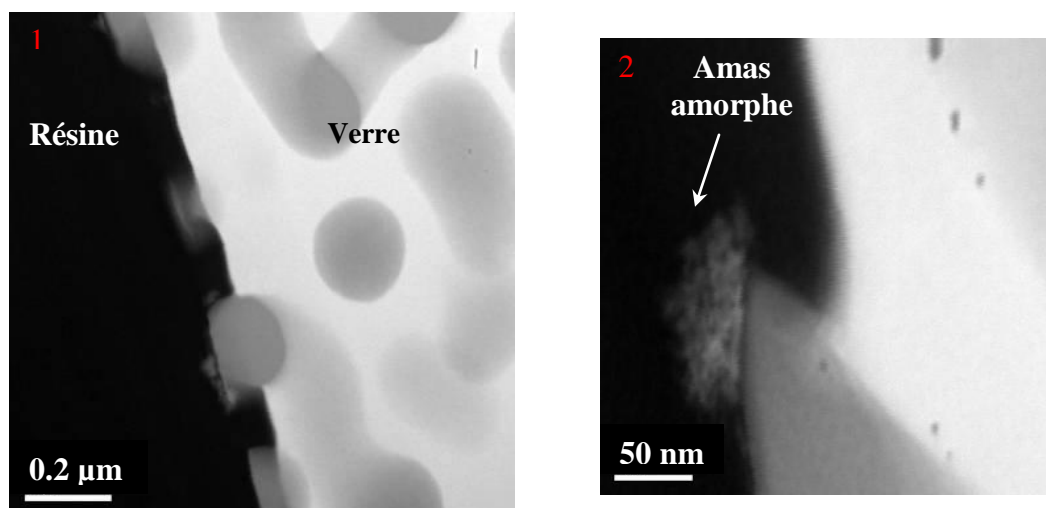
#### a) Fissures modèles sans ajout de fer

Ces expériences servent d'échantillons témoins par rapport aux deux autres types d'expériences avec le fer. Pour la première échéance (*i.e.* 3 mois), la coupe transversale ne révèle quasiment aucune altération observable par MEB-FEG au centre de la fissure. Les zones les plus altérées semblent présenter un maximum de 30 nm d'altération, proche de la limite de résolution de l'appareil.

Après 7 mois en milieu aqueux, l'altération est plus prononcée et visible par MEB-FEG. Celle-ci se manifeste à l'intérieur de la fissure, par une pellicule de 50 à 100 nm d'épaisseur pour laquelle la matrice semble être entièrement dissoute, laissant une couche de sphérules partiellement déchaussées à la surface du verre comme cela avait pu être observé dans les expériences en Soxhlet dérivé à la même température (cf. Partie IV.A.1).

Ce déchaussement est plus facilement observable par MET (cf. Figure 98).



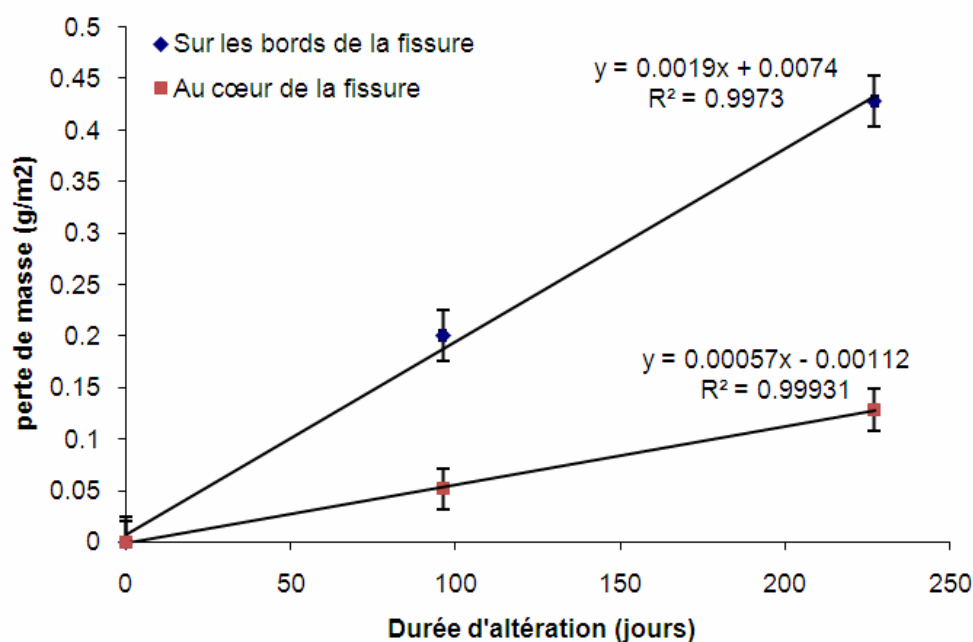


**Figure 98 : Images MET de la fissure modèle sans ajout de fer**

Le fort grossissement obtenu par MET permet de vérifier l'absence d'un gel dans la couche altérée ; le verre englobant les sphérules est totalement dissous et remplacé par de la résine lors de la préparation des échantillons. Seuls de petits agglomérats de quelques dizaines de nanomètres sont observés sur les bords des sphérules déchaussées ; leurs clichés de diffraction électronique semblent indiquer qu'ils sont amorphes. Cela semble confirmer l'hypothèse d'une précipitation (ou condensation) de la matière dissoute évoquée précédemment lors des lixiviations en eau pure, car l'analyse EDX indique la présence des principaux éléments constitutifs du verre dans ces amas (majoritairement Si et Fe).

Pour les deux échéances, les épaisseurs d'altération mesurées au sein de la fissure (jusqu'à 30 nm à 3 mois et 50-100 nm à 7 mois) sont beaucoup plus faibles que les épaisseurs obtenues à l'extérieur de cette fissure (90-140 nm à 3 mois et 200-250 nm à 7 mois). En effet, certaines zones extérieures du coupon de verre non protégées par du téflon permettent d'avoir un aperçu de l'altération à faible S/V. L'effet du confinement au sein des fissures se traduit donc par une altération environ deux fois moins importante.

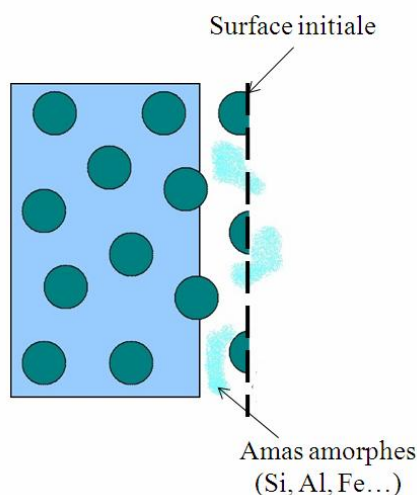
En considérant les épaisseurs d'altération mesurées à ces deux échéances à l'extérieur et à l'intérieur des fissures, on peut calculer les pertes de masse correspondantes et en déduire des vitesses d'altération moyennes (cf. Figure 99). Le principe est identique à celui utilisé pour les tests Soxhlet dérivés (utilisation d'un facteur ne tenant compte que de la matrice).



**Figure 99 : Evolution des pertes de masse en fonction du temps pour les fissures modèles sans ajout de fer**

Pour ces deux durées, le verre s'altère à la même vitesse, ce qui semble indiquer que le système se trouve dans un régime d'altération stable. La vitesse d'altération déduite à **l'extérieur de la fissure** ( $0,002 \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$ ) est plus faible que la valeur maximale obtenue par le test en Soxhlet dérivé à  $50^\circ\text{C}$  ( $0,01 \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$ ). Cela pourrait signifier qu'une chute de vitesse s'est produite avant les 3 premiers mois et que le système est à présent dans un régime de vitesse résiduelle d'altération. Ceci est cohérent avec les tests en statique, effectués en milieu confiné comme dans les expériences intégrales qui montrent une chute de vitesse avant les 100 premiers jours d'altération.

Au **cœur de la fissure**, la vitesse n'évolue pas non plus entre les deux échéances ( $0,0006 \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$ ). Elle est plus faible que sur les bords étant donné l'effet du confinement.

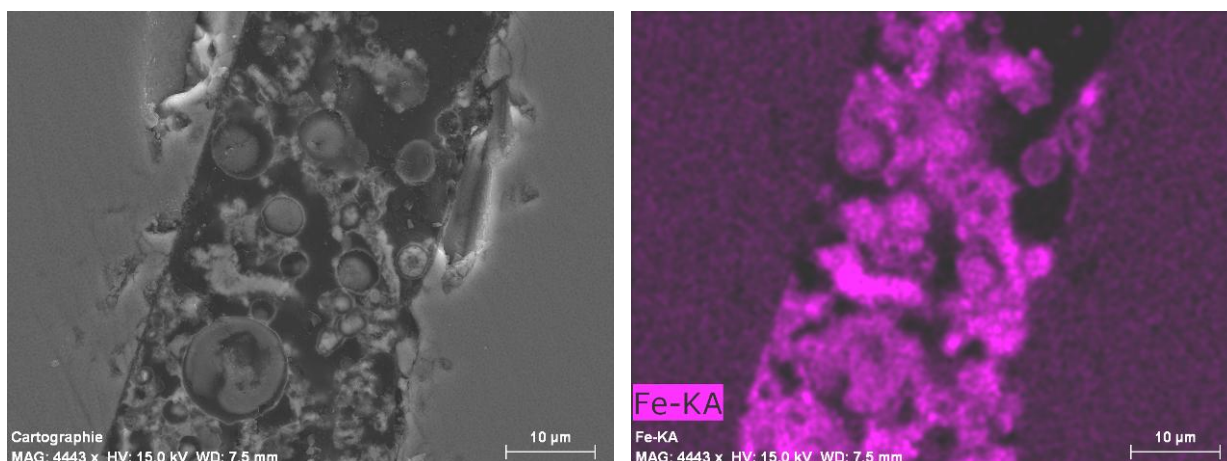


**Le faciès d'altération d'une fissure de verre synthétique révèle une dissolution de la matrice vitreuse et la précipitation (ou condensation) des éléments dissous sous forme d'amas (cf. Figure 100). Les épaisseurs d'altération sont moins importantes au cœur des fissures que sur les bords extérieurs. La vitesse d'altération semble constante entre les deux échéances aussi bien au cœur que sur les bords de la fissure. Le verre semble s'altérer en régime de vitesse résiduelle certainement après une chute de vitesse dans les 3 premiers mois.**

**Figure 100 : Schéma du faciès d'altération dans les fissures sans fer**

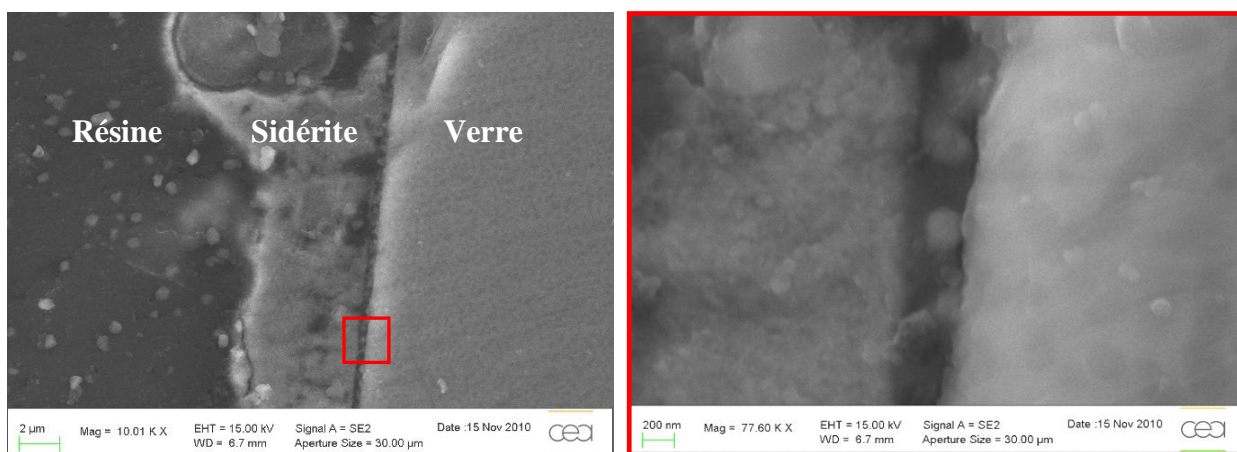
## b) Fissures modèles avec sidérite

Dans ce type d'expériences, la sidérite introduite en début d'expérience est restée au sein de la fissure mais elle n'occupe qu'une partie de l'espace en formant des amas de cristaux (cf. Figure 101). Entre ces amas, des grains de calcite ont parfois précipité.



**Figure 101 : Coupe transversale de la fissure avec sidérite observée par MEB-FEG et cartographie EDS du fer correspondante**

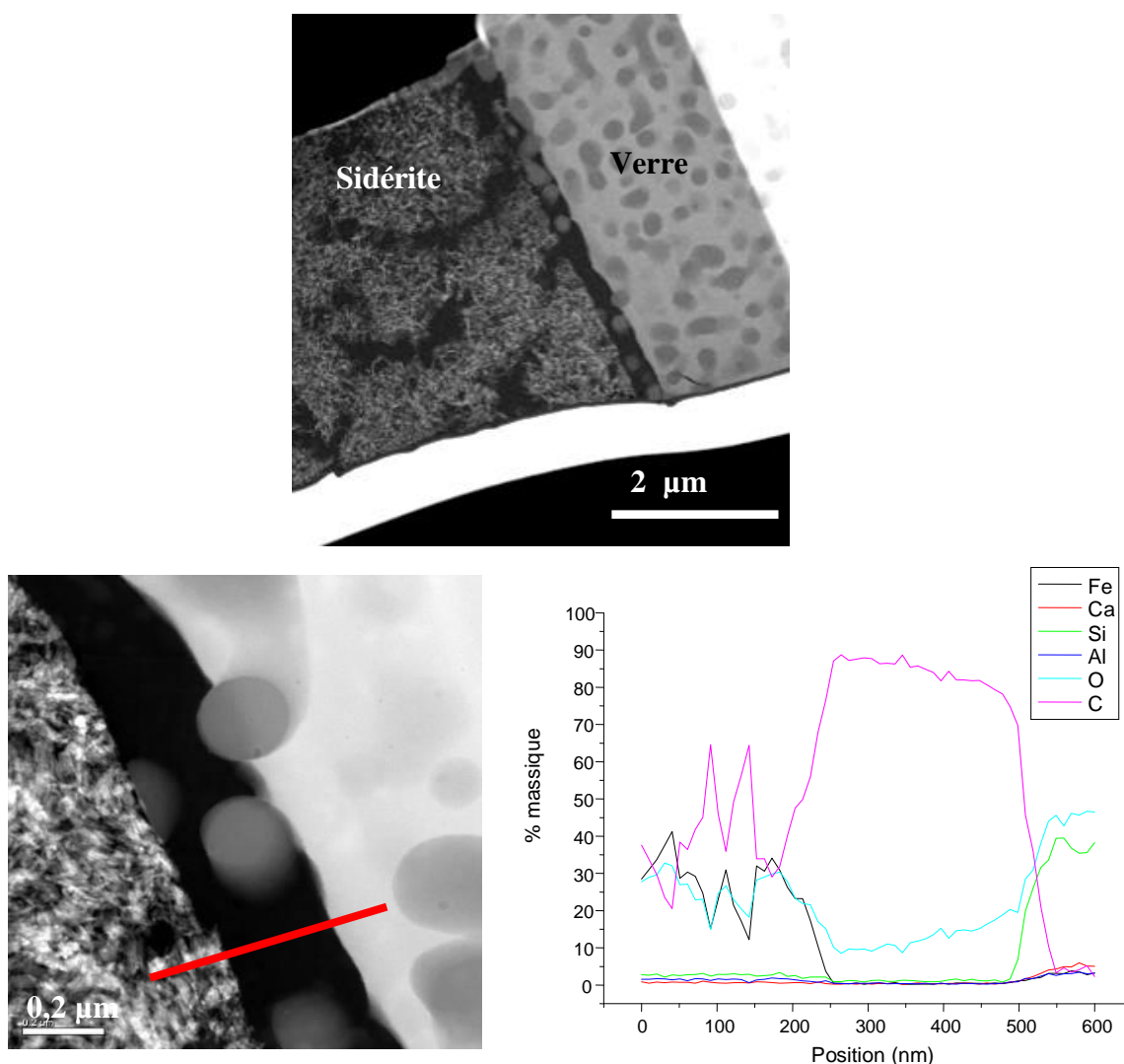
Pour les deux échéances, à 3 et 7 mois, les faciès d'altération sont similaires et seules les épaisseurs changent. Dans tous les cas, les carbonates de fer ont tendance à s'accumuler contre les parois de la fissure modèle et, par la suite, semblent ne pas s'être beaucoup déplacés (cf. Figure 102). Ainsi, la sidérite peut être utilisée en tant que marqueur de l'ouverture initiale. La zone de verre altéré présente les mêmes caractéristiques que celle des fissures modèles sans fer. Il s'agit d'une couche dans laquelle la matrice englobant les sphérules a disparu et a été remplacée par de la résine lors de la préparation des échantillons. La présence de sidérite accolée à cette couche la fait davantage ressortir étant donné le fort contraste chimique et morphologique entre ces deux matériaux.



**Figure 102 : Image MEB-FEG de la fissure modèle avec sidérite altéré 3 mois**



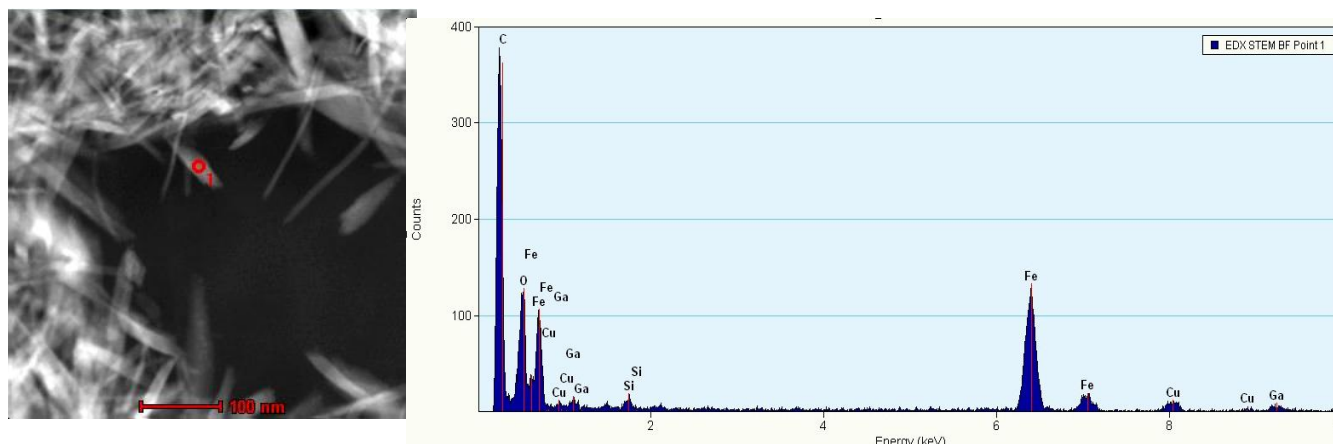
Afin d'étudier plus précisément ces interfaces, des lames minces ont été réalisées à partir des coupes transversales à 3 et 7 mois d'altération. Les observations et analyses par MET-EDS confirment la similitude des faciès aux deux échéances. Sur les images MET, il apparaît clairement que la sidérite se situe en bordure de la fissure initiale. En effet, le front séparant les carbonates du verre altéré est net et il est localisé au contact de sphérules coupées (conséquence du polissage des coupons de verre). Des profils de composition par EDS (cf. Figure 103) permettent aussi de vérifier l'absence de matière (hormis la résine) dans la couche altérée.



**Figure 103 : Images MET et profil EDS pour la fissure modèle altérée 7 mois**

Lorsqu'on réalise des pointés EDS dans la sidérite proche de l'interface avec le verre, on constate qu'une petite quantité de silicium est présente (cf. Figure 104). La sidérite semble

donc avoir subi une modification lors de l'altération du verre. Cela pourrait correspondre à une sorption du silicium sur les cristaux de sidérite.

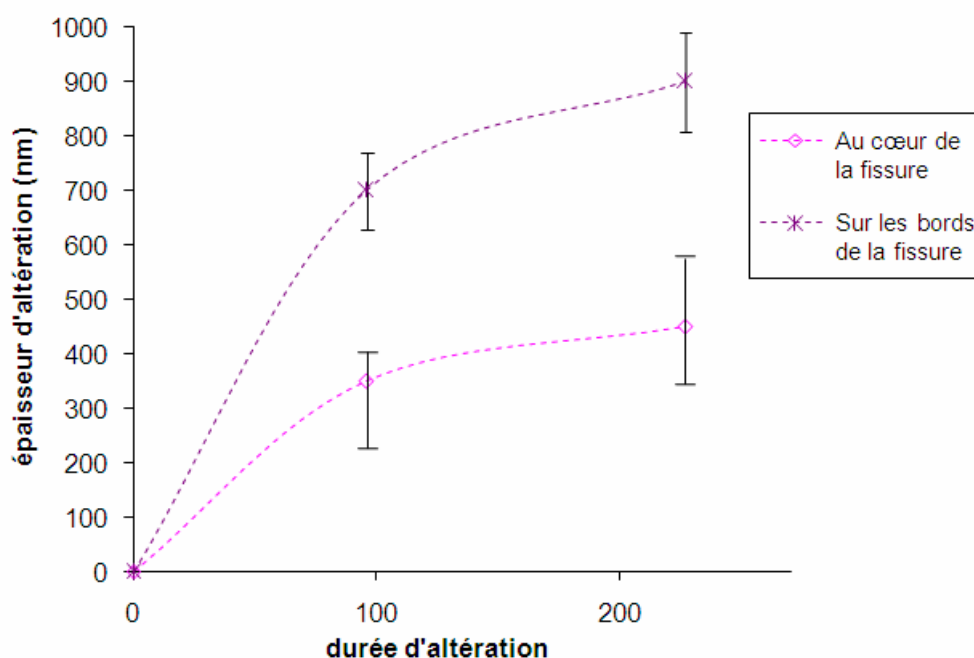


**Figure 104 : Image MET de cristaux de sidérite et profil EDS obtenu**

L'épaisseur de la couche de verre dissous est la principale différence entre les échantillons altérés pendant 3 et 7 mois (cf. Figure 105). Au sein de la fissure altérée pendant 3 mois, les épaisseurs de verre altéré sont comprises entre 200 et 400 nm et la moyenne est d'environ 350 nm. Tandis qu'après 7 mois d'altération, ces couches peuvent atteindre 600 nm et la moyenne se situe aux alentours de 450 nm. Ainsi, dans une première étape, le verre s'altère environ 10 fois plus que dans la fissure sans ajout de fer. Cependant, ce régime ne persiste pas. A 7 mois, le verre continue de se dissoudre avec une vitesse moins élevée (qui reste cependant plus importante que dans l'expérience témoin sans fer).

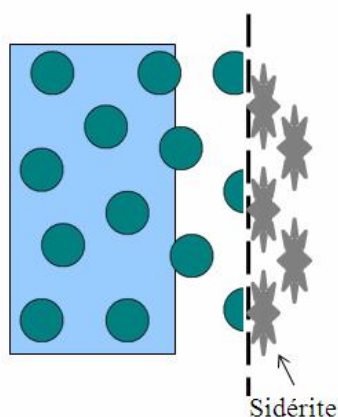
Comme pour les fissures sans fer ajouté, des zones extérieures à la fissure ont permis d'évaluer l'épaisseur d'altération que l'on aurait obtenue avec des coupons seuls. Ces zones extérieures à la fissure sont toutefois en contact avec de la sidérite car une part s'est déposée sur les parois extérieures lors de la préparation des échantillons. A 3 mois, une épaisseur moyenne de 700 nm est mesurée sur les bords des coupons et à 7 mois celle-ci est de 930 nm.





**Figure 105 : Evolution des épaisseurs d'altération en fonction du temps pour la fissure avec sidérite (cœur et bords)**

Pour les deux échéances, la vitesse d'altération est quasiment deux fois plus importante à l'extérieur qu'à l'intérieur des fissures, comme remarqué précédemment avec les fissures modèles sans ajout de fer. Le changement de régime de vitesse d'altération observé au centre des fissures est aussi constaté sur les bords extérieurs entre les deux durées d'altération avec une chute de vitesse identique.



Le faciès d'altération en présence de sidérite montre une dissolution de la matrice comme dans la fissure sans fer mais les amas amorphes ne sont pas visibles (cf. Figure 106). Du silicium est détecté dans les cristaux de sidérite.

Les épaisseurs de verre altéré sont plus élevées qu'en l'absence de sidérite mais la vitesse d'altération du verre semble diminuer au cours du temps. Le centre des fissures est moins altéré que les bords.

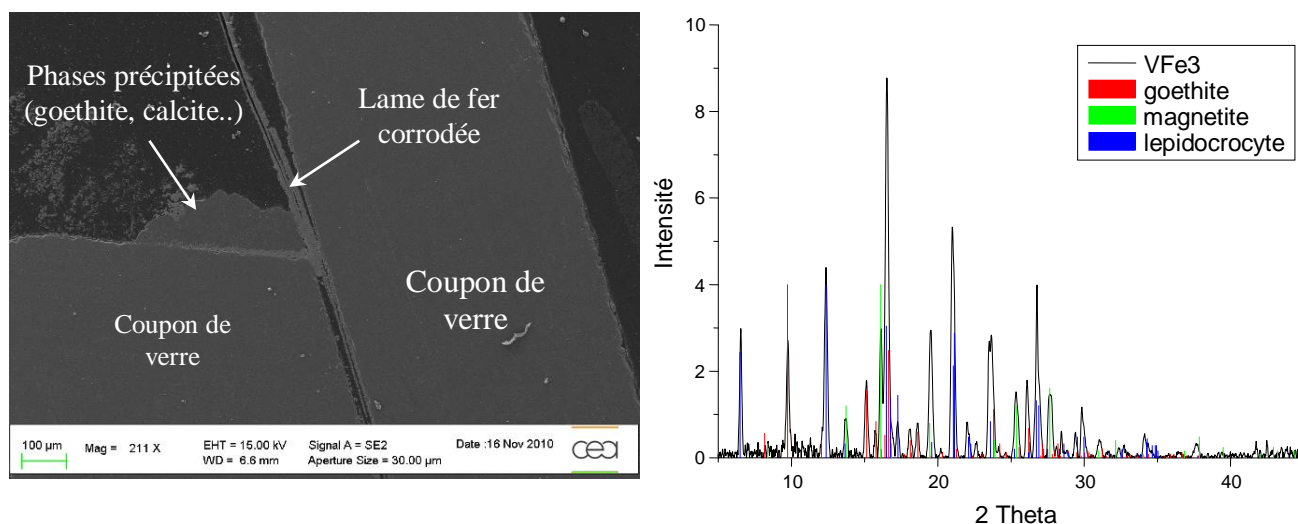
**Figure 106 : Schéma du faciès d'altération dans les fissures avec sidérite**

### c) Fissures modèles avec fer

Ce type d'expérience montre que l'intérieur et les extrémités des fissures présentent des faciès différents qu'il faut traiter séparément.

#### Extrémités des fissures

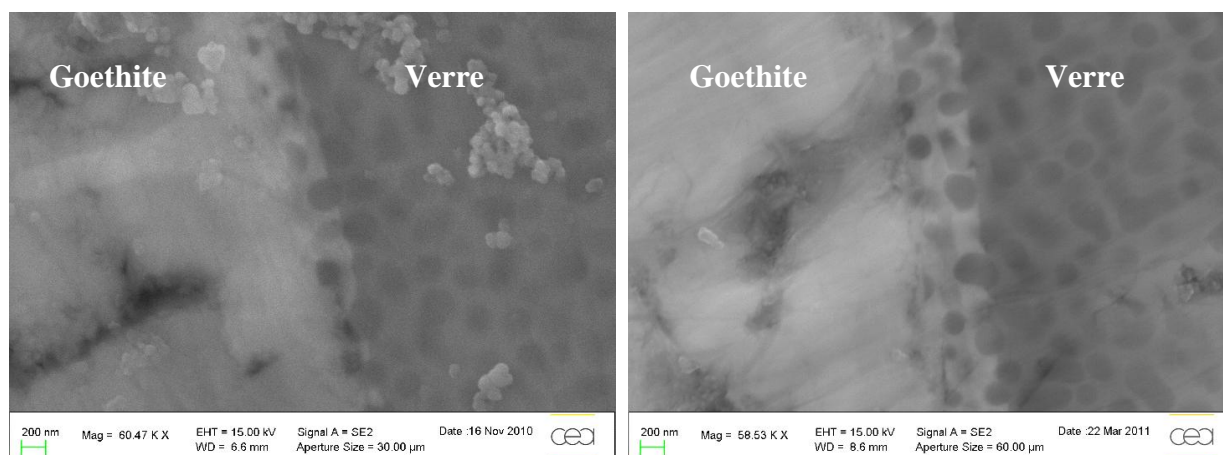
Aux extrémités des fissures, la lame de fer est fortement altérée et des produits de corrosion ont précipité massivement aux embouchures. Des analyses par Raman et DRX indiquent qu'il s'agit principalement de goethite, de calcite, de lépidocrocite et de magnétite (ou de maghémite car ces 2 phases sont difficile à différencier). Un exemple de diffractogramme de rayons X est présenté en Figure 107. Il semble donc que les conditions d'altération à ces endroits soient oxydantes, peut-être en raison d'un reste d'oxygène en solution (temps de bullage de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> insuffisant). Malgré les précautions apportées à la préparation des échantillons (préparation en boîte à gants), on ne peut pas non plus exclure une oxydation après l'arrêt des expériences.



**Figure 107 : Image MEB-FEG d'une extrémité de la fissure avec fer altéré 3 mois et du diffractogramme de rayons X correspondant à cette zone**

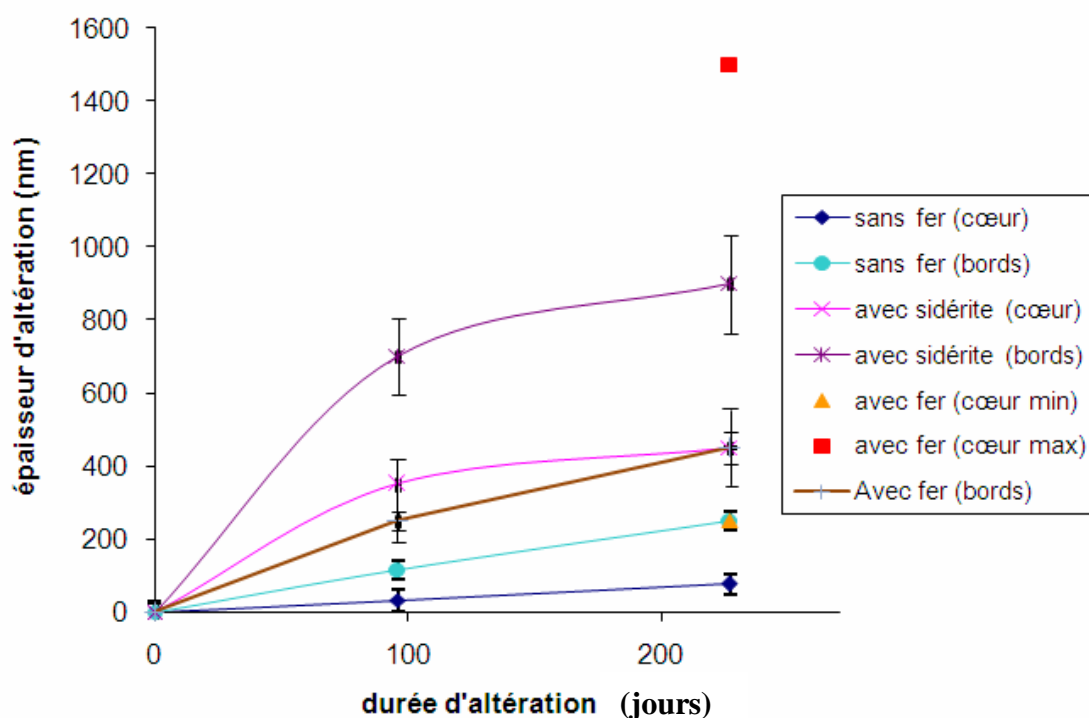
Lorsque ces produits de corrosion sont en contact avec le verre, un faciès d'altération spécifique est rencontré, que l'on retrouve aux extrémités des fissures après 3 et 7 mois d'altération (cf. Figure 108). Contrairement aux deux types d'expériences précédents, la résine n'a pas pris la place de la matrice vitreuse dissoute. Les cartographies réalisées par MEB-FEG indiquent une très forte teneur en fer dans ces zones et les clichés de diffraction électronique effectués par MET montrent qu'il est sous forme de goethite. Dans ce cas, il semble donc que les produits de corrosion précipitent dans les zones autrefois occupées par le

verre. Avec un verre non démixté, il ne serait pas possible de repérer l'altération du verre : ici seule la présence des sphérules atteste la présence antérieure de verre dans ces zones et permet ainsi de marquer la surface originelle du verre.



**Figure 108 : Images MEB-FEG aux extrémités des fissures modèles avec fer à 3 mois (figure de gauche) et 7 mois d'altération (figure de droite)**

Les épaisseurs de cette couche de verre altéré sont de l'ordre de 250 nm au bout de trois mois et 450 nm après 7 mois d'altération (cf. Figure 109).

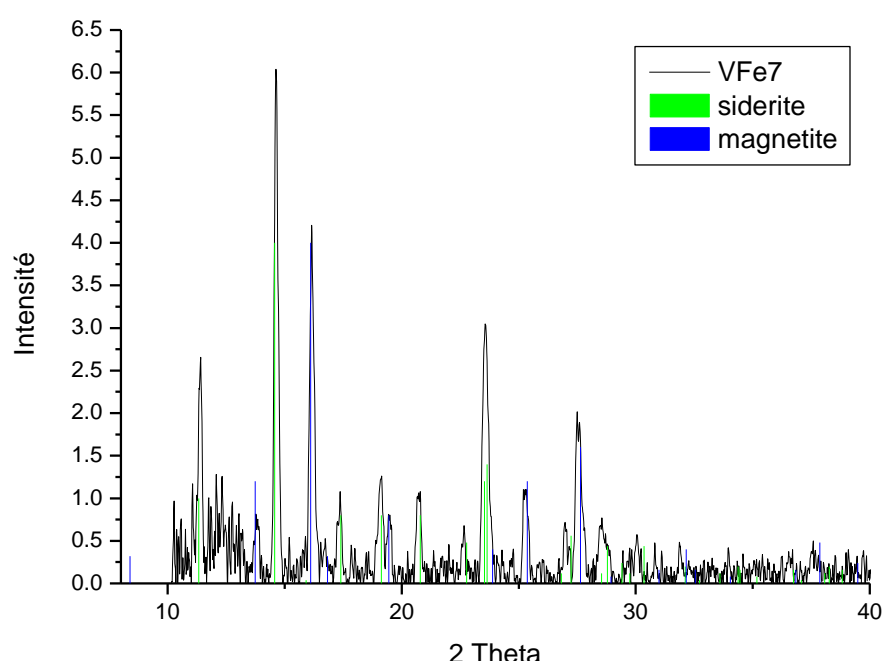


**Figure 109 : Evolution des épaisseurs d'altération en fonction du temps pour les différentes expériences intégrales (cœur et bords)**

La précipitation de goethite n'implique donc pas l'arrêt de l'altération du verre car l'altération à 7 mois est plus importante qu'à 3 mois. Il y a ainsi concomitance entre un phénomène de dissolution du verre et de précipitation des produits de corrosion du fer. Les valeurs de ces épaisseurs sont intermédiaires entre celles des fissures modèles sans fer et celles avec sidérite. Comme pour les fissures avec sidérite, un ralentissement de la vitesse d'altération au cours du temps est observé même s'il semble moins important.

#### Au cœur des fissures

Au cœur des fissures, le constat est tout à fait différent. Au bout de 3 mois, la feuille de fer est partiellement altérée (entre 2 et 6  $\mu\text{m}$ ) puis, après 7 mois, elle disparaît totalement. L'identification par microspectrométrie Raman et DRX des phases précipitées au sein des fissures révèle que le fer s'est corrodé pour former principalement de la sidérite et dans une moindre mesure de la magnétite (ou maghémite). Un exemple de diffractogramme des rayons X obtenu est présenté en Figure 110. Cette sidérite est parfois calciée (quelques pourcents de calcium) et de la calcite est localement présente. Par ailleurs, les produits de corrosion ont tendance à précipiter contre les parois de la fissure.

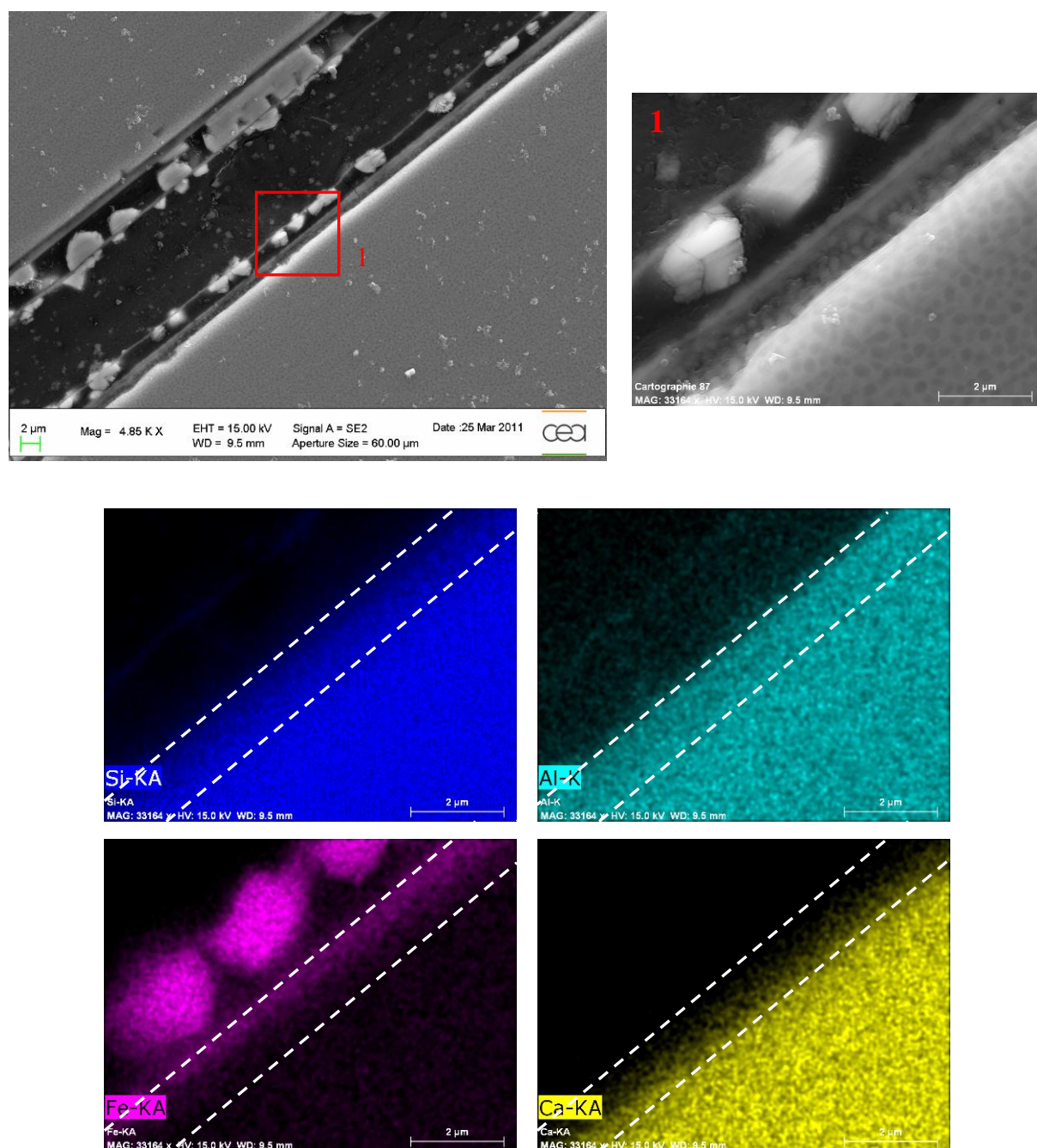


**Figure 110 : Exemple de diffractogramme des rayons X au cœur de la fissure avec fer altérée 7 mois**

Entre les carbonates de fer et le verre sain, une zone d'altération du verre qui présente des caractéristiques singulières, se développe. Cette zone n'a pas pu être analysée correctement sur l'échantillon altéré 3 mois car les interfaces ont été fortement endommagées lors du polissage de la coupe transversale. Aux endroits les moins abimés, on peut estimer que cette couche s'étend sur quelques centaines de nanomètres mais aucune caractérisation chimique n'a pu être menée. La fissure extraite de l'autoclave après 7 mois présente une zone altérée plus importante qui a pu être préservée lors de la préparation de l'échantillon. L'observation par MEB-FEG de cette fissure et les analyses EDS (cf. Figure 111) fournissent de nombreuses informations.

La vue d'ensemble de la fissure par MEB-FEG montre l'existence de deux fins liserées parallèles aux parois de la fissure et séparés de 8  $\mu\text{m}$ . Les cartographies EDS (cf. Figure 111) indiquent la présence d'éléments du verre à cet emplacement comme le silicium, l'aluminium et le fer. Il pourrait s'agir de l'ancienne délimitation de la feuille de fer où une partie des éléments dissous du verre auraient précipité. La plupart des produits de corrosion du fer se trouvent entre ce liseré et la paroi de la fissure.

La zone de verre altéré présente plusieurs similitudes avec celle des laitiers archéologiques. Les analyses EDS mettent en évidence la présence de silicium et d'aluminium et une quasi-absence de calcium. Une teneur variable en fer est aussi détectée dans cette couche : parfois dans la totalité de cette zone et parfois seulement sur une partie. Dans ce dernier cas, le fer est toujours localisé dans la zone externe, en contact avec la solution.



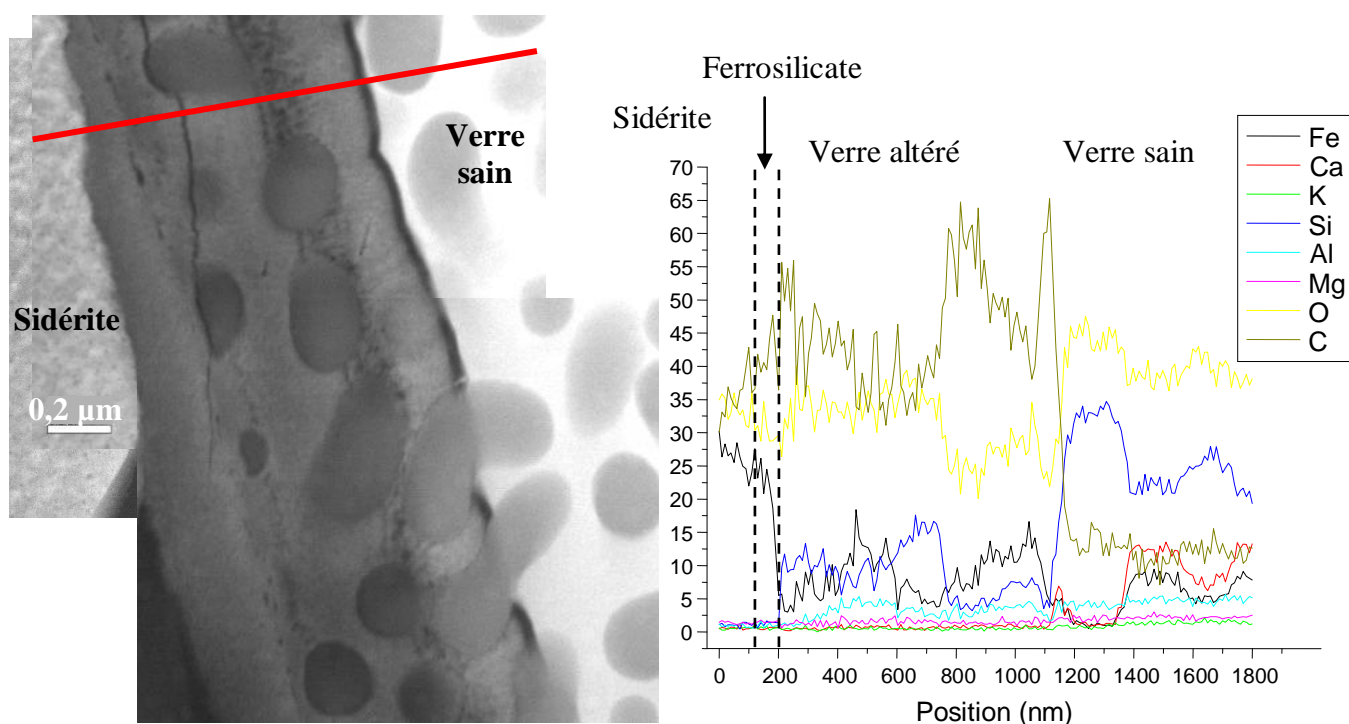
**Figure 111 : Image MEB-FEG de la fissure avec fer altérée 7 mois et cartographie EDS d'une zone d'interface zoomée**

Afin de caractériser plus finement cette zone d'altération, une étude par MET sur lame mince est effectuée. En plus des images acquises, un profil EDS allant de la sidérite vers le verre sain est réalisé (cf. Figure 112), ce qui permet de révéler de nouveaux points communs avec les faciès des objets archéologiques. Ainsi, il existe une zone homogène au-delà du verre altéré et avant la sidérite qui contient du fer et du silicium et peut être assimilée à la zone de ferrosilicate identifiée sur les laitiers.



L'aluminium n'est présent qu'à partir du front qui coupe les sphérules c'est-à-dire à partir de la frontière initiale du verre. Cet élément semble donc en grande partie confiné dans la zone de verre altéré, ce qui n'était pas le cas pour les fissures modèles présentées précédemment (expérience sans fer et avec sidérite). Dans cette zone de verre altéré, il existe bien une matrice vitreuse (le caractère amorphe est vérifié par diffraction électronique) entre les sphérules ; la sidérite ou la résine n'occupe pas tout l'espace comme auparavant. Cependant, étant donné la forte concentration en carbone dans cette zone, il apparaît que cette zone d'altération est moins dense que le verre sain et que ses pores sont comblés par de la résine.

Il y a donc un mécanisme d'altération particulier au sein des fissures lorsqu'on est en présence d'une forte teneur en fer et dans des conditions anoxiques qui permet de retenir une partie des éléments du verre au sein de la zone d'altération.



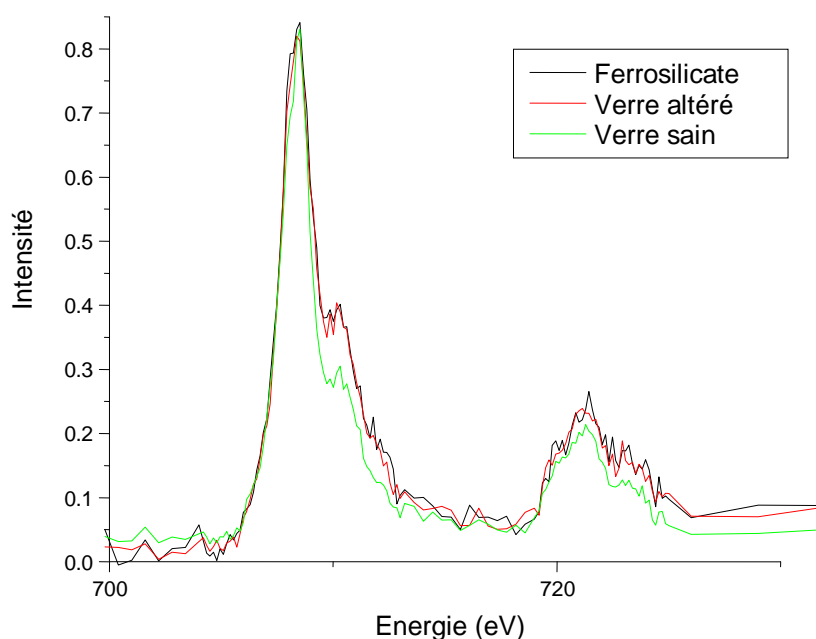
**Figure 112 : Images MET de la zone de verre altéré dans le cas fissure modèle avec fer et profil EDX**

Quelques différences par rapport aux profils archéologiques sont aussi mises en évidence. Le changement principal concerne la répartition du silicium et du fer au sein de cette zone altérée. Même si la progression du fer au sein de la zone altérée n'est pas toujours totale, il n'existe pas réellement de faciès de type 2 avec plusieurs couches de verre altéré séparées par des fronts nets et dont l'une de ces couches est dépourvue de fer. L'analogie avec un type 1 n'est pas non plus parfaite car il ne semble pas que les concentrations en silicium et en fer suivent une tendance générale. Alors que le type 1 peut être décrit par une diminution du

silicium et une augmentation du fer lorsqu'on se déplace du verre sain vers la sidérite, ici les teneurs en ces deux éléments fluctuent sans logique apparente. Les variations des teneurs en carbone qui traduisent une répartition inhomogène de la résine (et donc des porosités du gel) amplifient les fluctuations des autres éléments.

Contrairement à la transition ferrosilicate/verre altéré, il n'y a pas de continuité entre le verre sain et le verre altéré : entre les deux zones, il existe un décollement important rempli de résine et donc antérieur à la préparation des échantillons. Dans le cas des faciès archéologiques, il y a quasiment toujours contact entre ces zones même si la jonction est fragile et peut se rompre lors de la préparation des échantillons. Cependant ce décollement pourrait avoir eu lieu une fois les expériences arrêtées et avant la mise en résine.

La lame mince étudiée par MET a également été analysée par STXM au seuil  $L_{2,3}$  du fer. Les spectres NEXAFS obtenus dans la zone de ferrosilicates et la zone de verre altéré sont parfaitement identiques (cf. Figure 113) comme cela avait pu être observé pour les échantillons archéologiques. Ceci suggère que l'état de valence du fer est le même dans ces deux zones. Le spectre obtenu dans la zone du verre sain présente une contribution à 709,8 eV, moins importante que pour les deux autres zones. Celle-ci est toutefois plus importante que dans le cas des spectres obtenus dans le verre sain des laitiers archéologiques car le 30% du fer dans le verre synthétique est sous forme de  $Fe^{3+}$ .



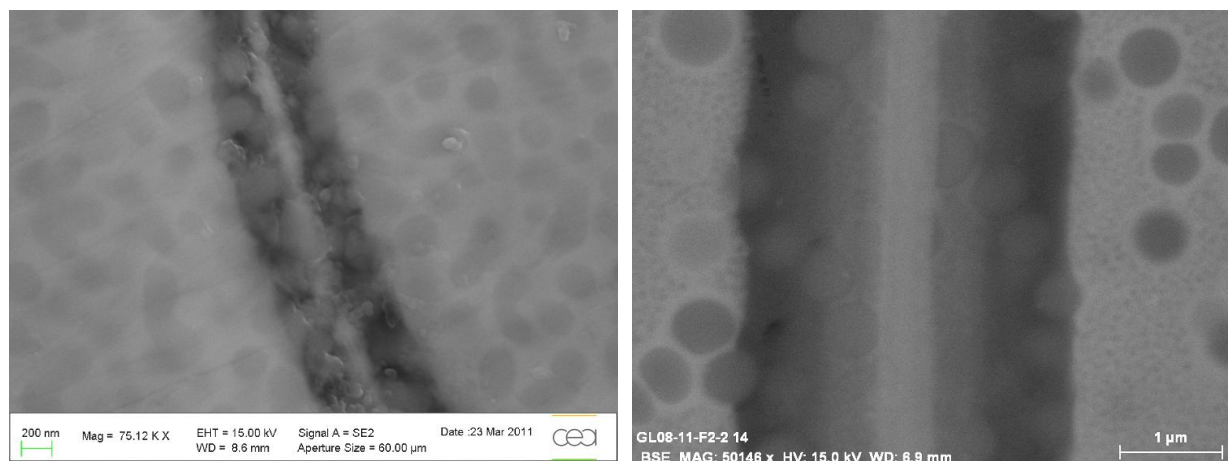
**Figure 113 : Spectres NEXAFS au seuil  $L_{2,3}$  du fer dans la zone de ferrosilicates, de verre altéré et du verre sain**



Les variations d'épaisseur de la zone de verre altéré sont très importantes : si la moyenne se situe autour de 1  $\mu\text{m}$ , la gamme de mesures peut aller de 250 jusqu'à 1500 nm. Il est fréquent d'observer une dissymétrie des deux côtés de la fissure et de mesurer une épaisseur deux fois plus faible que celle en regard. Il est difficile de relier ces fluctuations à un paramètre précis ; cependant les épaisseurs les plus fines sont toujours localisées dans des zones de la fissure où il n'y a pas de produits de corrosion visibles sur la coupe transversale, ni aucune trace de la feuille de fer. La présence de fer dans la couche de verre altéré est alors peu importante.

Globalement, à 7 mois, la vitesse d'altération est bien plus forte dans le cas de la fissure modèle avec fer que dans les deux autres expériences (10 fois plus importante que pour les fissures sans fer ajoutée et 2 fois supérieure à celle avec sidérite). L'état de l'échantillon à 3 mois d'altération ne permet pas d'apprécier l'évolution de cette vitesse au cours du temps.

Lors de l'altération de la fissure modèle, les pastilles de verre se sont parfois légèrement fracturées sur les bords et des fissures de 150 à 200 nm d'ouverture sont apparues. Cela permet d'avoir accès à des tailles de fissures beaucoup plus petites. Ne sachant pas quand elles se sont formées, il n'est pas possible de conclure sur les vitesses d'altération. Cependant, les faciès obtenus peuvent être comparés à ceux des fines fissures archéologiques (cf. Figure 114).

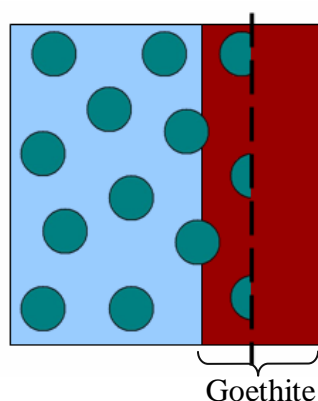


**Figure 114 : Comparaison d'images MEB-FEG de fissures avec faible ouverture initiale : sur échantillon altéré en laboratoire et sur échantillon archéologique**

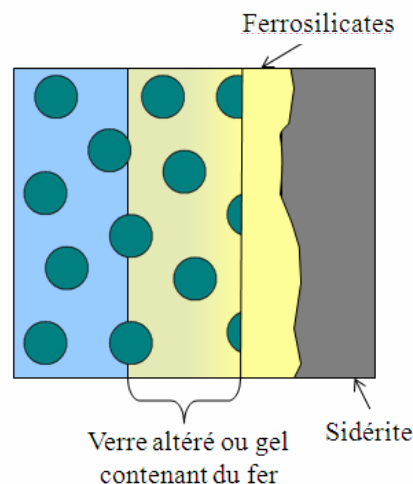
Ces faciès semblent assez similaires : du fer est détecté par EDS au cœur des fissures et une couche de verre altéré est visible. Dans le cas des fissures présentes dans le verre archéologique, la présence de fer est aussi observée dans cette couche de verre altéré. Pour les

fissures altérées en laboratoire, il n'est pas possible de conclure sur ce point car les épaisseurs d'altération sont trop faibles.

**Faciès sur les bords de la fissure**



**Faciès au centre de la fissure**



**Figure 115 : Schéma des deux faciès observés dans les fissures modèles avec fer**

Deux faciès d'altération sont observés sur les fissures modèles avec fer métallique. Sur les bords, la matrice est dissoute et remplacée par des phases oxydées (type goethite). Au cœur, un gel d'altération est maintenu (à base de Si et Al) bien qu'il semble très poreux. Du fer est présent dans cette couche. On observe aussi deux phases qui précipitent dans la fissure : des ferrosilicates et de la sidérite. Malgré de fortes variations locales, les épaisseurs d'altération au cœur de la fissure altérée 7 mois sont en moyenne plus élevées que dans les autres expériences.

Récapitulatif des informations principales obtenues pour les expériences intégrales

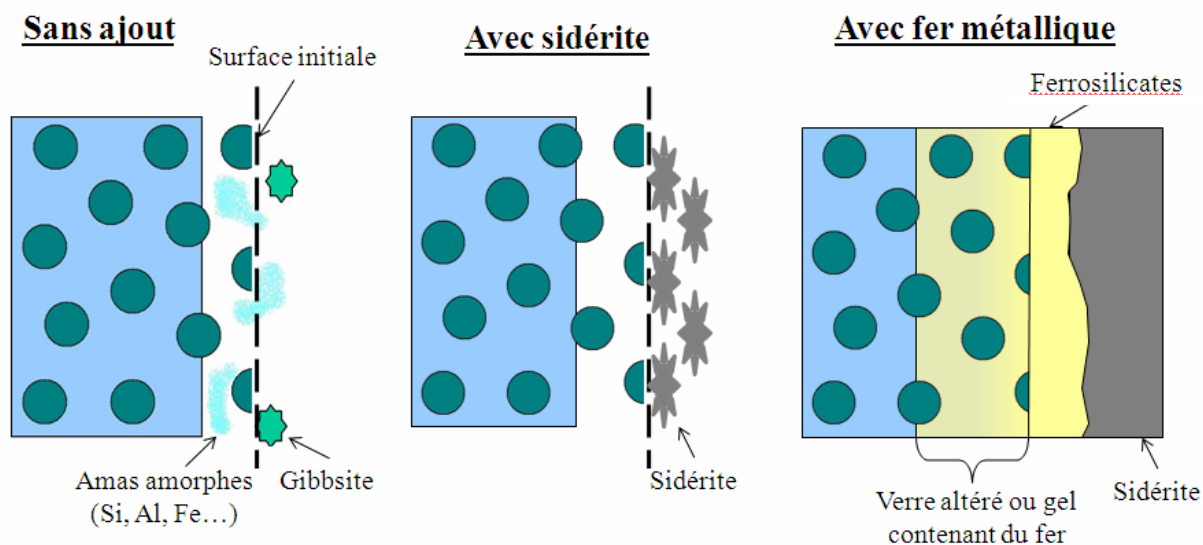


Figure 116 : Schéma des faciès d'altération pour les différentes expériences intégrales (au centre des fissures)

	3 mois d'altération		7 mois d'altération	
	Sur les bords de la fissure	Au cœur de la fissure	Sur les bords de la fissure	Au cœur de la fissure
<b>Fissure modèle sans ajout de fer</b>	~ 115 nm (90 - 140 nm)	~ 30 nm	~ 250 nm	~ 75 nm (50 - 100 nm)
<b>Fissure modèle avec sidérite</b>	700 nm	~ 350 nm (200 - 400 nm)	900 nm	~ 450 nm
<b>Fissure modèle avec fer</b>	250 nm (faciès différent)	-	450 nm (faciès différent)	~ 1 µm (250 - 1500 nm)

Figure 117 : Tableau des épaisseurs d'altération mesurées selon le type d'expériences et la localisation dans la fissure

# **Chapitre V**

## **Discussion**



## **Chapitre V : Discussion**

L'ensemble des résultats décrits dans les parties III et IV va maintenant être interprété pour tenter de comprendre le rôle du fer dans l'altération du verre étudié. Ce chapitre s'articule autour de trois axes différents.

Le premier concerne les mécanismes d'altération de ce verre aussi bien sur le long terme que sur le court terme. Dans un premier temps, l'altération sur des périodes longues sera abordée grâce à l'analyse de la caractérisation des objets archéologiques qui permet de dégager les mécanismes dans un milieu riche en fer. Puis l'étude de la lixiviation du verre de synthèse permettra d'envisager les mécanismes sur les premiers stades de l'altération. Pour le court terme, l'influence du fer pourra directement être déduite de la comparaison des expériences intégrales avec et sans fer ; les mécanismes spécifiques à la présence du fer pourront ainsi être soulignés.

Dans une deuxième partie, on se propose d'étudier les cinétiques d'altération du verre. Les expériences intégrales seront cette fois-ci analysées du point de vue des vitesses d'altération ; les épaisseurs d'altération mesurées seront comparées afin de percevoir l'impact du fer sur le paramètre vitesse. On pourra alors essayer d'appréhender l'évolution de l'influence du fer dans le temps en effectuant des extrapolations basées sur des hypothèses simples à partir des vitesses déterminées dans les premiers temps et en les comparant aux caractérisations des objets archéologiques.

La dernière section traite de la notion d'analogie. On évaluera la pertinence de l'analogie entre les laitiers de Glinet et le verre nucléaire puis on examinera les apports de cette étude dans le cadre du stockage des déchets nucléaires.

## A. Mécanismes d'altération du verre

### 1. Mécanismes d'altération des laitiers archéologiques

Dans ce paragraphe, on cherche à mettre en évidence les principaux mécanismes d'altération des laitiers archéologiques et leur chronologie. Pour cela, on considère que les faciès d'altération observés sur les verres anciens sont le reflet de ce qui s'est passé pendant l'enfouissement, au cours du temps. Chaque zone du faciès peut être décrite comme le résultat d'une ou de plusieurs étapes de ce scénario complexe de l'altération. Ponctuellement, on pourra faire appel aux expériences de fissures modèles pour confirmer certaines hypothèses.

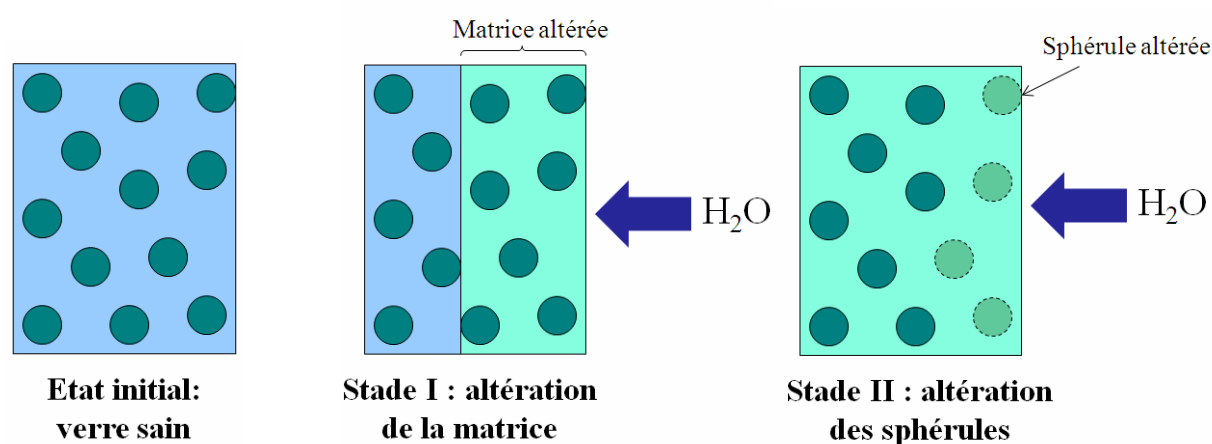
#### a) Altération d'un verre démixté

Avant d'examiner le scénario d'altération à proprement parler, l'impact de la microstructure sur l'altération globale du verre va être examiné. En effet, le verre de Glinet est un verre démixté et la séparation de phase pourrait jouer un rôle non négligeable dans le processus d'altération que l'on se doit d'évaluer.

La séparation de phase est un phénomène étudié depuis plus d'un demi-siècle. La dissolution, comme la plupart des propriétés du verre est affectée par cette microstructure spécifique (Mazurin, 84 ; Tomozawa and Takamori, 77 ; Tomozawa 79 ; Rincon et Duran, 82). Cependant, toutes les études sur l'altération de ce type de verre ont été effectuées en laboratoire grâce à des expériences de lixiviation sur de courtes durées sans jamais considérer une érosion en milieu naturel. Les laitiers de Glinet permettent de fournir des informations sur l'altération à long terme d'un verre démixté dans un sol saturé en eau. Ce n'est pas la première fois qu'un matériau vitreux archéologique présentant une séparation de phase est mentionné (Li, 03) mais ces travaux portaient uniquement sur les techniques d'élaboration de ces glaces verts et opaques et non pas sur les aspects de son altération.

La durabilité chimique d'un verre démixté n'est pas identique à celle d'un verre homogène car les deux phases qui le composent n'ont pas la même composition, donc pas la même résistance à la dissolution et elles vont donc jouer des rôles différents dans le processus d'altération. Dans notre cas, la microstructure du verre étudié est celle d'une dispersion de sphérules vitreuses et amorphes dans une matrice, elle aussi vitreuse et amorphe, résultant d'un mécanisme de nucléation et croissance. Les gouttelettes constituent une phase riche en

silice plus durable que la matrice englobante. Pour ce type de morphologie (avec une phase de sphérules répartie dans une phase continue), Mazurin (84) précise que la composition de la phase continue contrôle en grande partie la durabilité chimique du verre comme s'il n'était constitué que de cette phase. Effectivement, pour les laitiers de Glinet, les observations et analyses révèlent que la matrice est altérée de manière préférentielle et que les sphérules ne sont pratiquement pas affectées sauf en extrême bordure des fissures, à l'endroit où le passage de l'eau a été le plus important. C'est pourquoi la microstructure originelle du verre sain avec séparation de phase est conservée dans la grande majorité de la zone de verre altéré même après des années de lixiviation de l'eau. Le schéma de la Figure 118 présente ce processus d'altération en deux stades (altération de la matrice puis des sphérules). Le stade II n'a pu être observé que sur un nombre limité d'échantillons : une durée d'altération de 400 ans ne suffit donc pas forcément pour atteindre ce stade.



**Figure 118 : Schéma de l'altération d'un verre présentant une séparation de phase du type « dispersion de sphérules dans une matrice moins durable »**

Comme la matrice est la phase la moins résistante pour ces verres archéologiques, on peut estimer que l'altération globale est plus importante que si le verre avait été homogène, comme cela a déjà pu être prouvé par Tomozawa (79). En effet, un verre homogène aurait une composition plus riche en silice que la matrice du verre démixté et serait donc plus résistant. Au contraire, si la phase englobante avait été plus durable que les sphérules, le phénomène de démixtion aurait pu améliorer la résistance du verre à la dissolution par rapport à un verre homogène. Cette propriété spécifique a été particulièrement étudiée pour des verres borosilicatés avec du sodium dans le contexte des verres destinés au stockage des déchets nucléaires (Wu, 97).



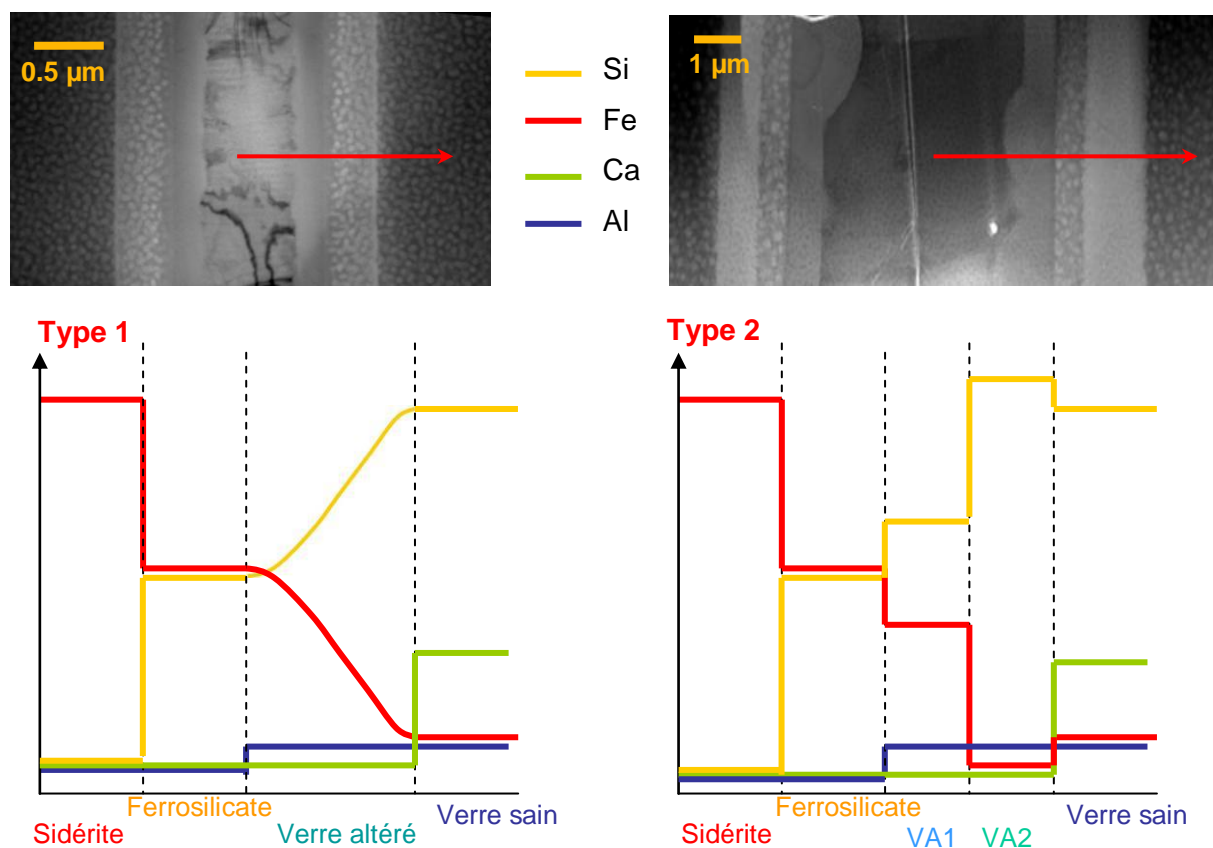
Aucun effet de la taille des sphérules (100-400 nm) n'a pu être observé sur les épaisseurs et donc sur la vitesse moyenne d'altération. Ceci confirme, pour le verre étudié ici, les observations de Takamori et Tomozawa (78), qui ont établi que, dans le cas d'une phase continue moins résistante, la durabilité chimique du matériau n'est quasiment pas influencée par la taille des sphérules.

Dans ce verre démixté, la phase constituée des sphérules semble ne pas avoir un impact important sur l'altération globale et, par conséquent, ce matériau se comporte comme un verre homogène qui aurait la composition de la matrice englobante. En dehors de la composition, un autre paramètre est modifié par cette microstructure particulière : il s'agit de la surface réactive de ce verre. Si l'on considère que les sphérules ne contribuent pas à l'altération, alors il ne faut pas prendre en compte la surface qu'elles occupent. Toutes précautions nécessaires pour respecter cette particularité étant prises, par la suite, l'altération du verre ne fera référence qu'à celle de la matrice.

**Pour ce type de microstructure (dispersion de sphérules dans une matrice plus facilement altérable), la démixtion ne semble pas être un paramètre clé de l'altération. Seules la composition de la matrice englobante et la surface spécifique de cette dernière sont affectées. En tenant compte de ces spécificités, on peut donc considérer uniquement l'altération de la matrice pour décrire le comportement du verre archéologique démixté.**

### b) Interprétation des différentes zones des faciès dans les mécanismes d'altération

Les deux principaux faciès d'altération sont rappelés en Figure 119. Dans les deux faciès, on observe une zone de carbonates de fer et une zone de ferrosilicates. La différence principale entre ces faciès concerne la zone de verre altéré : une seule couche de verre altéré est mise en évidence dans le faciès de type 1 où le fer pénètre graduellement tandis que le type 2 présente deux couches (VA1 et VA2). La couche VA2, en contact avec le verre sain, ne contient quasiment pas de fer.



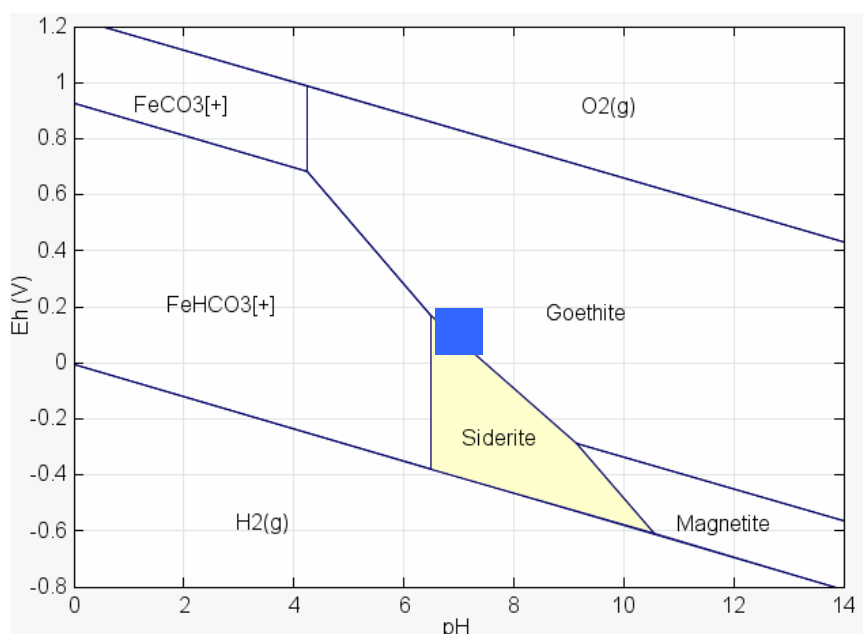
**Figure 119 : Rappel des deux faciès principaux d'altération au sein des fissures des laitiers archéologiques**

- **Les carbonates de fer (sidérite/chukanovite)**

La présence de carbonates de fer précipités dans le réseau de fissures n'est pas un résultat surprenant étant données les conditions d'enfouissement de ces laitiers. En effet, l'eau de site est à la fois riche en carbonates et en fer (les concentrations en  $[\text{HCO}_3^-]$  évaluées par des mesures de carbone inorganique peuvent atteindre  $12 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Fe}]_{\text{tot}}$  jusqu'à  $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , Saheb, 10) et les conditions anoxiques permettent leur précipitation (cf. Annexe 5).

Sur le site, une activité microbiologique notamment par l'action de bactéries sulfato-réductrices a permis d'instaurer rapidement ces conditions (Rémazeilles, 10). Cependant la présence de ces bactéries n'est pas indispensable à la précipitation de ces phases car ces dernières ont aussi été observées au sein des fissures-modèles avec fer altérées en laboratoire.

La modélisation thermodynamique utilisant le code CHESS et les données de M. Saheb (Saheb, 10) sont en accord avec la précipitation de sidérite. Les diagrammes Eh-pH tracés pour l'eau de site près du lieu où les objets ont été enterrés (piézomètre 12) montrent que l'eau de site peut être en équilibre avec cette phase pour les conditions environnementales rencontrées à cet endroit (cf. Figure 120). En outre, ce type de produits de corrosion a déjà été analysé sur d'autres objets provenant de ce site comme des clous archéologiques (Saheb, 08a/10).



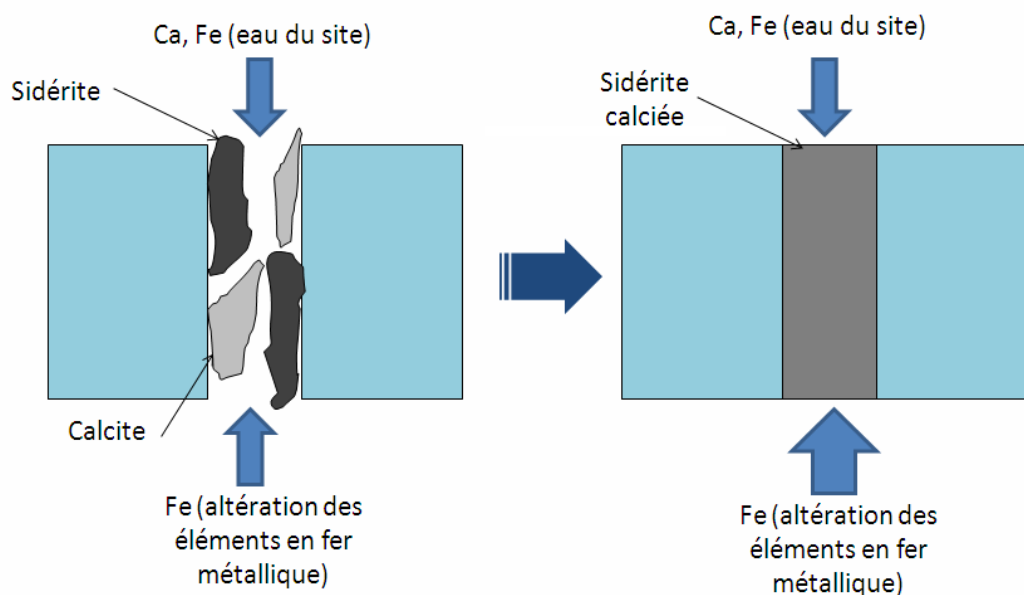
Eh/pH mesurés sur le site de Glinet  
(50 mV < Eh < 200 mV et 6,5 < pH < 7,5)

**Figure 120 : Diagramme Pourbaix pour le piézomètre 12 ( $[\text{Fe}^{2+}] = 168 \text{ mmol/L}$  ; Alcalinité = 6,8 meq/L, données de Saheb, 08),  $T^{\circ}\text{C} = 25^{\circ}\text{C}$**

Il faut cependant noter que le diagramme Eh/pH ci-dessus rend compte de l'équilibre global de la solution. Au sein des fissures, les concentrations en fer sont certainement plus élevées, ce qui implique un domaine de stabilité de la sidérite plus important ; les paramètres tels que le pH et le potentiel redox sont certainement aussi sensiblement différents. Une modélisation

tenant compte du couplage chimie-transport serait nécessaire pour une analyse plus locale des conditions chimiques au sein des fissures.

La précipitation de sidérite et de chukanovite dans les laitiers semble indépendante de leur composition chimique et leur présence ne fait que rendre compte des fortes teneurs en fer et en carbonates à cet endroit. Comme les éléments nécessaires à la précipitation de ces phases sont présents dans l'eau du site, cette étape peut se produire dès le début de l'enfouissement. C'est ce que prouvent les expériences intégrales d'altération sur site pour lesquelles ces deux phases ont précipité dans la première année d'enfouissement pour les deux verres étudiés (Réplica de laitier/SON68) tandis que l'altération du verre n'est pas forcément visible (dans le cas du réplica de laitier). Ces expériences montrent aussi la compétition entre la formation des carbonates de fer et de calcium dans les premiers stades de l'altération alors que ces derniers sont très minoritaires dans les laitiers archéologiques. Comme la corrosion des inclusions métalliques se poursuit au cours du temps dans ce milieu très confiné, on peut supposer que les fortes concentrations en fer dans les fissures favorisent les phases de carbonates de fer et que la calcite disparaît au profit de ces dernières, sûrement sous la forme de sidérite calciée fréquemment observée dans les fissures des laitiers archéologiques. Cette évolution est représentée sur la Figure 121. En effet,  $\text{FeCO}_3$  et  $\text{CaCO}_3$  sont les deux pôles extrêmes d'une solution solide donc le calcium peut se substituer au fer dans la structure de la sidérite. Cette idée est confirmée par les expériences en laboratoire de Romanek (09) menées à des températures basses (25 et 70°C) qui montrent que la sidérite calciée précipite lorsque les teneurs en solution de Ca et de Fe sont proches. On peut supposer que la sidérite calciée est plus stable que la sidérite ou la calcite pure.



**Figure 121 : Schéma de l'évolution de la nature des carbonates dans une fissure au cours de l'altération**

La précipitation de ces phases entraîne un colmatage d'une grande partie du réseau de fissures. Cependant, les expériences de marquage par l'eau deutérée ont montré que l'eau pénètre dans l'intégralité du réseau de fissures même si ce dernier est obstrué par de la sidérite. Il semble même que l'eau ne soit pas ralentie par la présence des carbonates (elle diffuse aussi vite que si les fissures étaient simplement imprégnées d'eau). De plus, l'étude des fissures qui ne sont pas entièrement comblées par les produits de corrosion (tout particulièrement les larges fissures) a révélé des faciès d'altération du verre identiques à ceux des fissures colmatées ; les épaisseurs de verre altéré ne semblent pas non plus être affectées. Ainsi la présence de ces carbonates de fer est due aux conditions environnementales et à des fortes teneurs en fer dans l'eau en raison de la corrosion du fer mais nous n'avons pas détecté d'effet notable de leur présence sur l'altération du verre. Le front festonné qui sépare ces phases des ferrosilicates semble même indiquer que ces dernières peuvent se former au détriment des carbonates initialement présents.

**La précipitation des carbonates de fer n'est pas directement liée à l'altération du verre mais à la présence de fer dissous dans le système (provenant de l'eau du site et de la corrosion des inclusions métalliques). Sa présence reflète des conditions favorables à la formation de ce type de phases (présence de carbonates, milieu anoxique...). Cette première étape n'est pas un obstacle à l'altération du verre à long terme.**

- **Les ferrosilicates**

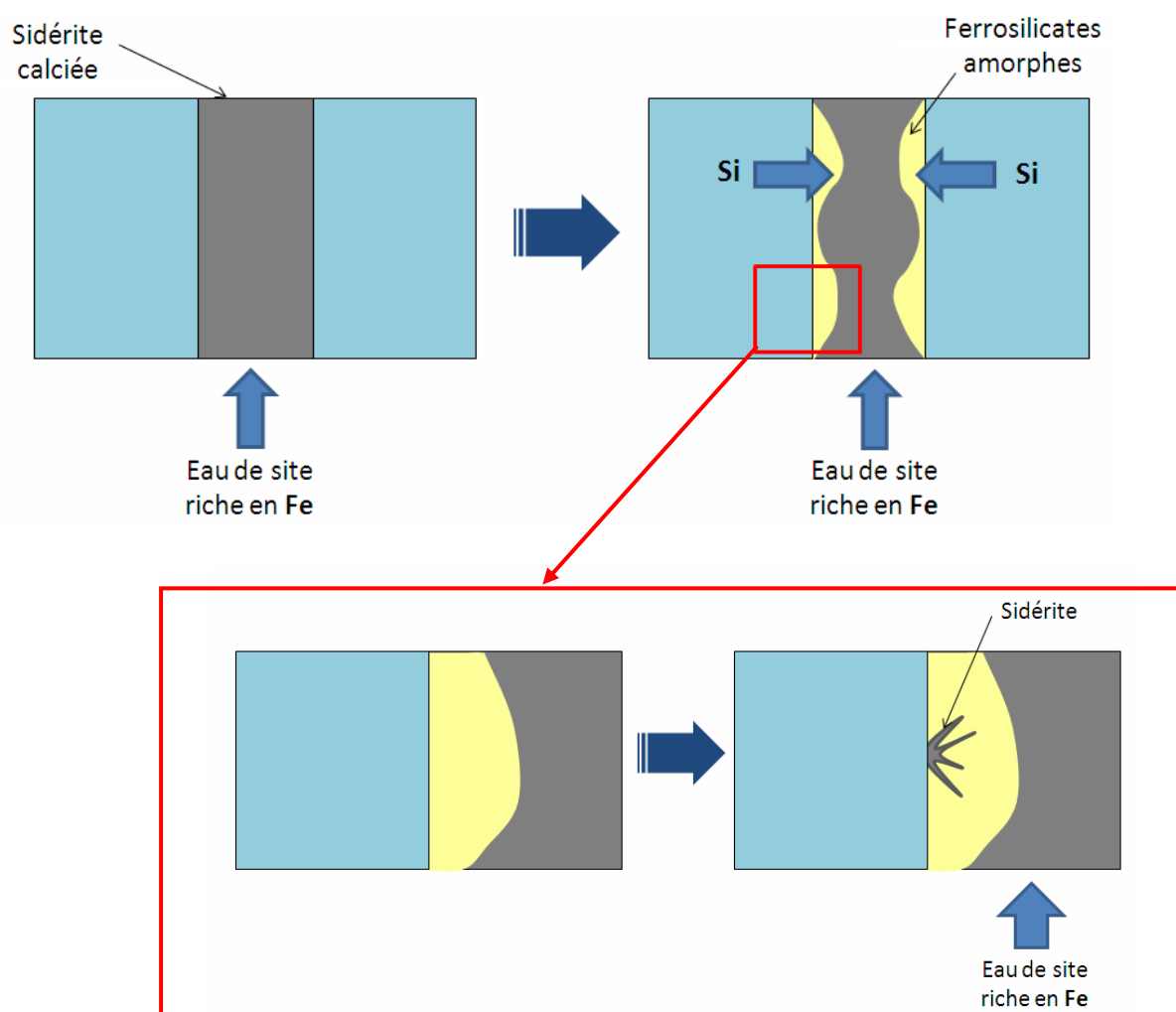
Contrairement à la sidérite, la formation de ferrosilicates nécessite que le verre s'altère. En effet, cette phase contient souvent la même proportion massique de fer que de silicium, ce qui signifie qu'une source de silicium aussi abondante que celle de fer est requise. Ainsi, pour former ces ferrosilicates, il faut, dans le même temps et dans les mêmes quantités pondérales, du fer provenant des sources externes et du silicium provenant du verre. Ce silicium est vraisemblablement relâché par un processus d'hydrolyse qui sera discuté en détail dans la suite. Cela suggère que les ferrosilicates ne peuvent se former dans les toutes premières étapes du scénario d'altération pendant lesquelles le silicium n'est pas présent en quantités suffisamment importantes dans la solution (le verre de Glinet s'altère lentement). Ceci est vérifié dans les expériences intégrales enfouies dans le site de Glinet : aucun silicate de fer n'est observé après un an et demi d'altération.

Comme la phase ferrosilicatée est amorphe, son identification est difficile ; les références de la littérature concernant la précipitation de phases à base de silice et d'oxyde de fer lors de l'altération de verre sont peu nombreuses (Rebiscoul et al., rapport interne CEA ; De Combarieu et al., 11) et seules certaines phases cristallisées ont pu être caractérisées à ce jour. Cependant, comme la composition des ferrosilicates observés dans cette thèse est assez constante et que ces phases semblent apparaître dans des conditions spécifiques, on peut les considérer comme une phase secondaire définie ayant des caractéristiques thermodynamiques précises. Si cette hypothèse s'avère exacte, les domaines d'existence des ferrosilicates et des carbonates de fer d'un point de vue thermodynamique seraient proches ce qui expliquerait que ces deux phases coexistent et soient même en compétition. En effet, comme cela a pu être mentionné plus tôt, la sidérite peut être consommée pour former des ferrosilicates. La quantité de carbonates dissous semble plus ou moins importante selon la taille d'ouverture des fissures. Ceci peut expliquer pourquoi certaines fissures relativement fines sont entièrement comblées par des ferrosilicates sans la moindre trace de sidérite.

Lorsque du silicium est présent en solution (relâché par l'altération du verre), il semble donc que la formation des silicates de fer prédomine sur celle des carbonates. Cependant, la présence de fibres de sidérite au sein des ferrosilicates indique que le système reste proche des conditions d'équilibre de ces deux phases. Un apport local en fer (dû à la corrosion des

inclusions métalliques présentes dans les laitiers) pourrait déplacer cet équilibre du côté des carbonates. Ces fibres de sidérite cristallisent sur les bords de l'ouverture initiale qui jouent ainsi le rôle de site de nucléation.

Ainsi, sur la base de ces observations, la sidérite précipite la première et comble plus ou moins le réseau de fissures. Mais comme elle est poreuse et permet le passage de l'eau, le verre peut continuer à s'altérer. Du silicium est donc relâché par la dissolution du réseau vitreux, ce qui entraîne la précipitation de ferrosilicates contre les parois des fissures, au plus proche de la source de silicium. Le fer nécessaire à la formation de cette phase provient de l'eau du site enrichie en cet élément par la corrosion des inclusions métalliques présentes dans les laitiers. Si la sidérite est présente initialement, la formation des ferrosilicates se fera à son détriment mais les deux phases restent en compétition tout au long de l'altération (cf. Figure 122), probablement parce que leur stabilité thermodynamique est proche.



**Figure 122 : Schéma représentant la compétition entre les carbonates de fer et les ferrosilicates au cours de l'altération**

On peut alors se demander si cette phase consommatrice de silicium ne constitue pas une force motrice à l'origine du maintien d'une forte altération du verre. Ce point sera abordé de manière plus approfondie dans le paragraphe concernant les vitesses d'altération.

**La formation d'une phase de silicate de fer amorphe résulte de l'altération conjointe du verre et du fer. Elle peut être considérée comme une phase secondaire classique qui précipite à partir d'espèce aqueuse et qui entre en compétition avec la sidérite.**

- **Le verre altéré**

La présence de deux fronts d'altération dans le faciès de type 2 suggère qu'au moins deux mécanismes interviennent dans l'altération du verre.

La quasi absence d'éléments modificateurs de réseau dans le verre altéré peut être interprétée comme le résultat d'un mécanisme d'échange ionique appelé aussi **interdiffusion**. Une fois les laitiers enfouis dans le sol saturé en eau, celle-ci circule dans le réseau de fissures, et, malgré la présence de carbonates de fer, le verre continue de s'altérer selon ce mécanisme d'interdiffusion, caractéristiques des verres silicatés (cf. Figure 123). Rappelons que nous ne considérons ici que l'altération de la matrice de ce verre démixté.

Ce mécanisme correspond à une extraction préférentielle des composants du verre les moins liés au réseau aluminosilicaté (Bunker, 94). Les éléments modificateurs de réseau sont extraits de manière privilégiée par un mécanisme d'échange avec des protons ou des ions hydronium tandis que les éléments formateurs de réseau ne sont quasiment pas affectés (Doremus, 75 ; Smet et Lommen, 83). L'importance du relâchement de ces cations faiblement liés au réseau vitreux dépend de la proportion d'atomes d'oxygène non pontant (Smets et Lommen, 82). Ce critère topologique est relié à la taille des anneaux au sein de la structure du verre et à des paramètres tels que le pH ou la température. En règle générale, les cations qui passent le plus facilement en solution sont les alcalins. Mais dans le verre étudié, ceux-ci sont quasiment inexistantes. Les alcalino-terreux (principalement le calcium) sont très majoritaires et vont donc jouer le rôle des alcalins. Ainsi, les éléments principalement extraits sont le calcium et le magnésium. Ces deux éléments ont déjà été décrits dans la littérature en tant que modificateurs de réseau comme dans les travaux de Mahe-LeCarlier (00). Wu (97) a aussi



constaté dans des verres sans alcalin, des cinétiques de dissolution rapide du calcium ce qui en fait un des éléments les plus mobiles de ces verres.

Un autre élément est en partie concerné par cette dissolution sélective : il s'agit du fer. Dans le système archéologique, ce dernier provient de deux sources différentes : le verre sain du laitier d'une part, l'eau du site chargée en ions issus de la corrosion des métaux ferreux d'autre part. En conséquence, sa contribution dans le processus d'altération est complexe, ce qui se traduit dans les faciès d'altération par sa présence dans certaines couches et son absence totale dans d'autres. Ainsi il semble que le fer, en fonction des sources concernées, intervienne dans plusieurs étapes de l'altération du verre en jouant un rôle différent.

Les analyses Mössbauer indiquent que le fer est divalent dans le verre sain. Or sous forme divalente, le fer est souvent considéré comme un modificateur de réseau (Mysen, 88). Il subirait donc, dans un premier temps, le même type d'échange ionique que celui évoqué pour le calcium. Cette hypothèse est confirmée par la présence dans le faciès de type 2 (cf. Figure 119) d'une couche de verre altéré (VA2) quasiment exempte de fer, située entre deux autres couches qui en contiennent. Cette couche VA2 serait la conséquence du seul phénomène d'interdiffusion.

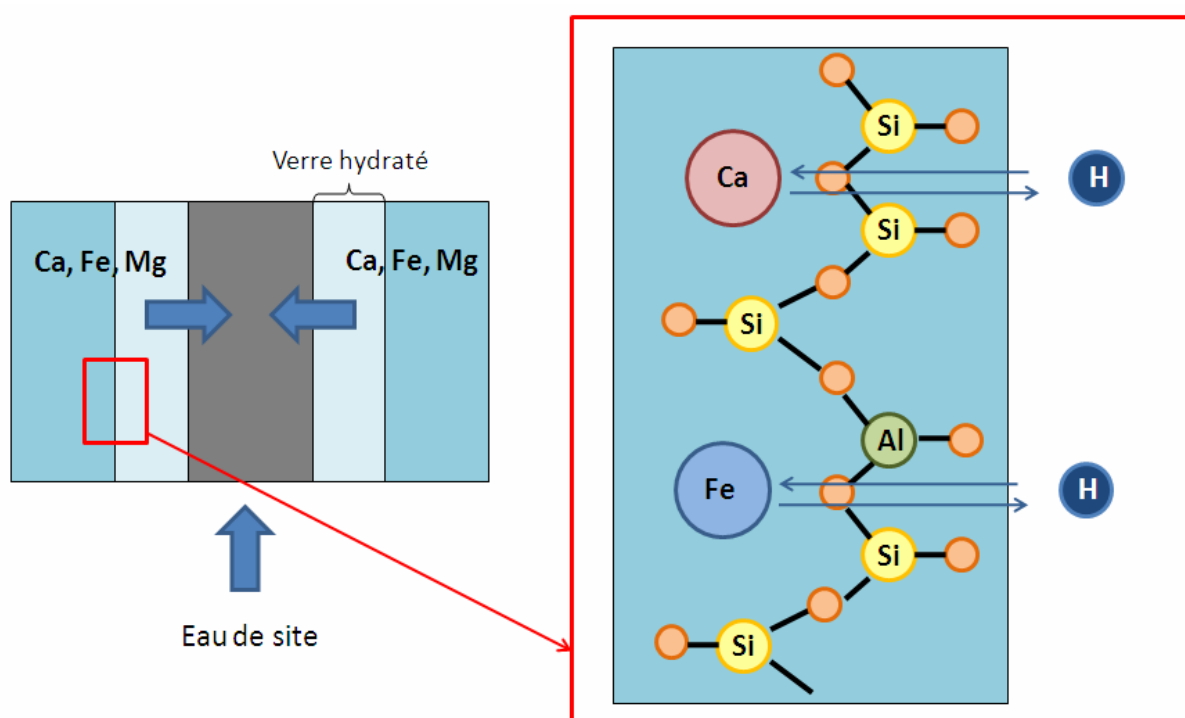


Figure 123 : Schéma du mécanisme d'interdiffusion au sein d'une fissure

La dissolution sélective de ces trois éléments (Ca, Mg, Fe) entraîne ainsi la formation d'une couche hydratée constituée du squelette du verre. Ce squelette est principalement composé de silicium et d'aluminium. L'aluminium est l'un des ions les plus communément rencontrés pour substituer le silicium dans les verres silicatés (Mysen, 05). Les analyses RMN révèlent qu'il est en coordinence IV dans le verre sain alors qu'il s'agit d'un ion trivalent. Les tétraèdres à base d'aluminium ont donc un défaut de charge qui impose la proximité de cations compensateurs de charge. Ceci explique que malgré l'échange ionique, une faible quantité de cations (en majorité du fer) reste piégée dans le squelette du verre, en tant que compensateurs de charge.

Du fait que le calcium est l'un des principaux éléments du verre, on peut se demander ce qu'il advient des grandes quantités de cet élément dissous en solution lors de l'altération. La sidérite qui colmate les fissures comporte une certaine quantité de calcium (jusqu'à 9% massique). Elle semble donc avoir incorporé une part du calcium relâché.

Cependant, la substitution d'atomes de fer par du calcium dans la structure de la sidérite est limitée par la différence des rayons ioniques ; une substitution maximale de 20%at de Ca dans la sidérite a été constatée par Schlegel (10). Mais la majorité des auteurs observent généralement des teneurs en calcium beaucoup plus faibles. Or, pour les laitiers de Glinet, en considérant une moyenne de 18 %massique de CaO dans le verre sain et un ratio entre l'épaisseur de verre altéré et l'ouverture initiale de 1,4 (valeur fréquemment rencontrée), si tout le calcium relâché était intégré dans la sidérite, le fer serait substitué à 65%. Et ce raisonnement ne prend pas en compte le calcium initialement présent en solution. Ceci montre que le carbonate mixte comblant les fissures ne peut pas intégrer dans sa structure la totalité du calcium relâché par les processus d'altération du verre et que la majeure partie de celui-ci est évacuée à l'extérieur.

De même que le calcium, le magnésium pourrait se substituer au fer dans la structure de la sidérite. Cependant, Romanek (09) a remarqué qu'il n'en n'était rien tant que le magnésium ne se trouve pas en forte concentration en solution. Effectivement, le magnésium n'est pas détecté dans la sidérite analysée dans les fissures des laitiers archéologiques alors que sa structure permettrait cette substitution.

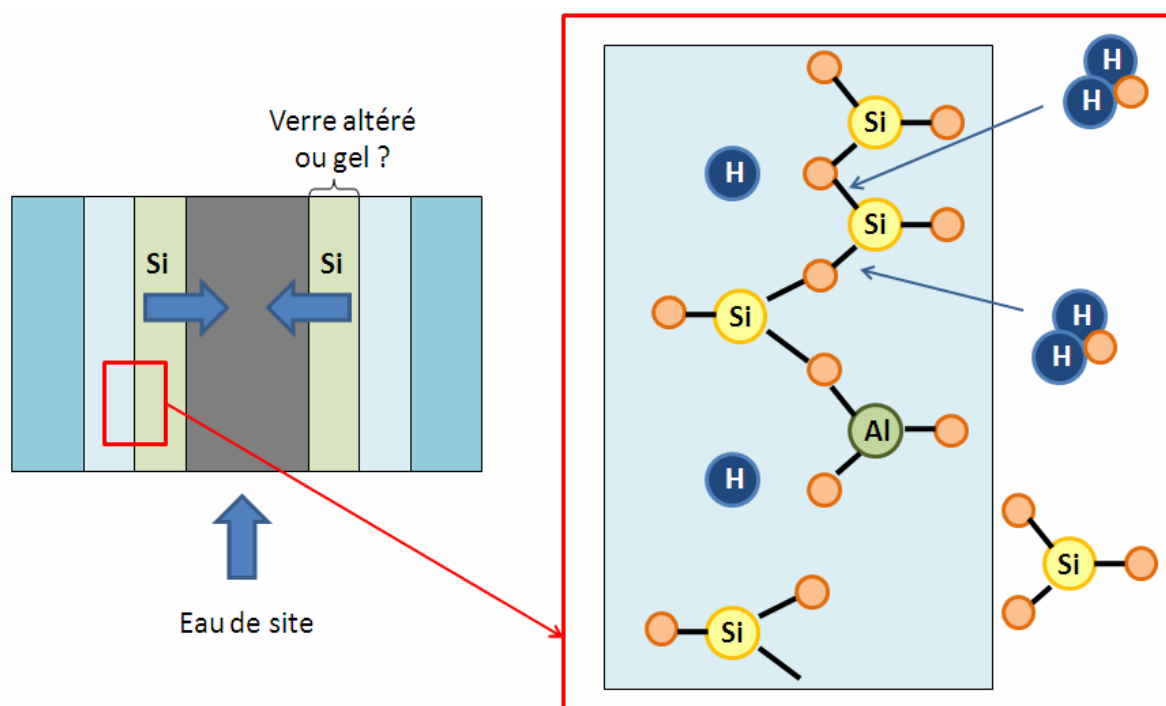
Mais la dissolution sélective des éléments divalents du verre n'est pas le seul mécanisme qui intervient lors de l'altération du verre. En effet, si tel était le cas, une seule couche de verre

altéré sans fer (de type VA2) serait observée. Or, sur chacun des faciès ultimes d'altération, on constate deux phénomènes :

- la présence d'une grande quantité de fer dans la totalité (faciès de type 1) ou dans une partie (couche VA1 du faciès de type 2) de la zone de verre altéré. Cette quantité est plus importante, dans tous les cas, en zone externe de la couche altérée.
- une diminution de la teneur en silicium, du verre sain vers la zone externe, qui semble corrélée à l'augmentation en fer.

Nous avons vu que la preuve du relâchement du silicium par un processus d'altération du verre est donnée par la présence de ferrosilicates sur les parois des fissures. Ce relâchement peut être également mis en évidence par la décroissance du rapport Si/Al dans la zone de verre altéré.

Ce relâchement du silicium peut être imputé à une **attaque hydrolytique** de ce verre silico-calcique. Ce phénomène a été décrit par plusieurs auteurs tels que Cox et Ford (89) ou Sterpenich (08). Il s'agit de la rupture des liaisons du réseau vitreux impliquant les éléments formateurs et qui conduit à sa dépolymérisation. La formation d'un gel (condensation ou précipitation d'une partie des éléments formateurs de réseau dans une structure amorphe et poreuse) accompagne souvent le mécanisme d'hydrolyse lorsque les conditions le permettent (milieu saturé en silicium). Ainsi, au sein des fissures, le confinement occasionné pourrait être favorable à la formation d'un tel gel.



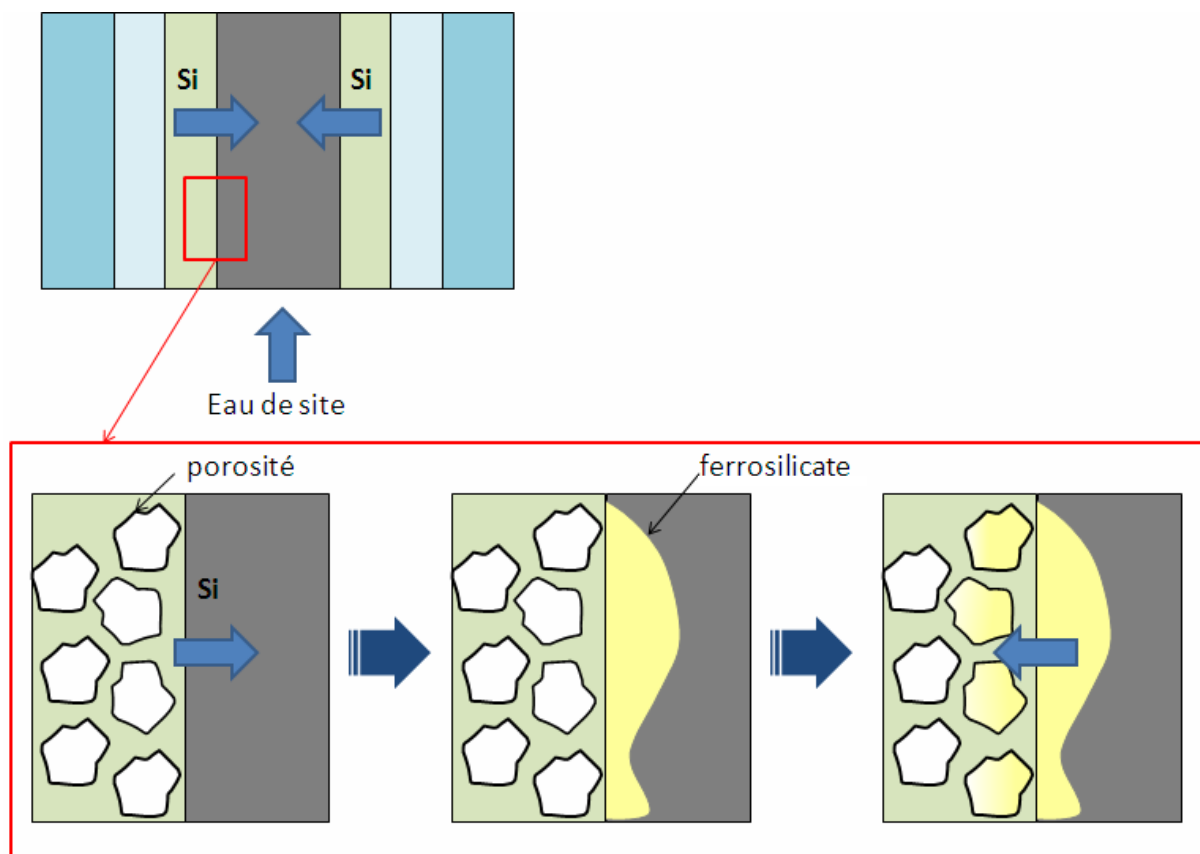
**Figure 124 : Schéma du mécanisme d'hydrolyse au sein d'une fissure**

Dans la partie de verre altérée, les teneurs en aluminium ne semblent pas évoluer : les liaisons impliquant cet élément seraient donc peu affectées par ce mécanisme à moins qu'elles ne soient totalement reformées lors de l'apparition du gel. En l'état actuel, il n'est pas possible de trancher entre ces deux hypothèses.

Les teneurs en fer et silicium semblent être anti corrélées dans la zone de verre altéré. Ainsi, il apparaît que le phénomène d'hydrolyse s'accompagne d'un autre processus, impliquant une pénétration du fer issu de l'extérieur du verre, dans la couche de verre altéré.

Une première observation importante est liée au fait que les spectres STXM obtenus dans les zones de ferrosilicates évoquées précédemment, et ceux obtenus dans les zones riches en fer de chacun des deux profils sont identiques et peuvent être rapprochés d'une phase constituée d'un mélange  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (cf. Figure 78). Le mélange  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  semble également exclure le fait que le fer observé dans la zone altérée soit réintégré en tant que modificateur à la structure du réseau silicaté. Ainsi, quel que soit le profil observé, il apparaît que le fer précipité, provenant de l'extérieur du verre est sous la forme d'une phase secondaire de type ferrosilicate comme celle observée dans les festons de la zone intermédiaire. Cette phase aurait précipité dans les pores du verre altéré ou du gel. En effet la présence de reliquat de verre altéré ou de gel est confirmée par celle de l'aluminium, non contenu dans les

ferrosilicates et initialement présent dans le verre sain. Par ailleurs, la présence de porosité dans cette zone de verre altérée a été mise en évidence dans les fissures modèles de laboratoires (augmentation du signal du carbone dû à la résine ayant pénétré dans ces porosités). La propagation du front de précipitation des ferrosilicates est donc corrélée à la rupture des liaisons Si-O fournissant le silicium nécessaire à leur formation, et marque un stade plus avancé de l'altération (cf. Figure 125).



**Figure 125 : Schéma expliquant la pénétration du fer dans le verre altéré par précipitation de ferrosilicates**

Cependant, nous avons vu que deux types de profils de concentration en fer avaient été observés et ce parfois, sur un même échantillon à quelques micromètres de distance. Le profil 1 présentant une décroissance progressive d'une teneur nominale en zone externe vers la teneur du verre sain, le profil 2 étant, quant à lui, constitué de couches successives avec une zone exempte de fer entre la zone externe et le verre sain.

Les faciès de type 2 suggèrent que la précipitation des ferrosilicates peut s'interrompre brutalement. Cela peut s'expliquer si l'on considère les ferrosilicates comme une phase secondaire classique. Si les conditions thermodynamiques requises pour la formation de cette

phase ne sont pas satisfaites, alors la précipitation cesse ce qui se traduit sur les faciès d'altération par des fronts nets. Dans certains cas, il semble que cela soit dû à un environnement localement plus oxydant comme le suggèrent les analyses STXM qui montrent que ce front est parfois plus riche en  $\text{Fe}^{3+}$ . Une concentration insuffisante de fer en solution pourrait aussi être une raison justifiant la fin de la précipitation de cette phase.

Quelles que soient les conditions à l'origine de cet arrêt, celles-ci sont certainement contraintes localement ce qui pourrait expliquer qu'au sein du même échantillon, le front de pénétration des ferrosilicates peut aussi rejoindre celui de la dissolution sélective du verre (c'est le cas des faciès de type 1). L'existence de conditions locales variables expliquerait alors la coexistence des deux types de faciès au sein d'une même fissure, comme nous l'avons souvent rapporté.

Le gradient de concentration du fer, observé dans les faciès de type 1 peut s'expliquer par une dissolution moins avancée des liaisons Si-O à l'intérieur de la couche de verre altéré qu'à la surface. Ainsi le silicium serait moins disponible, les porosités moins importantes et par conséquent la pénétration des ferrosilicates ralentie. Le silicium dissous sert à la formation de ferrosilicates sur place mais aussi à l'extérieur de la fissure, d'où la diminution des concentrations en silicium observée sur les profils EDS pour la zone de verre altéré.

**Trois mécanismes semblent être mis en jeu pour expliquer la formation de la zone de verre altéré. Un mécanisme d'interdiffusion a pu être mis en évidence notamment par la présence d'une couche de verre hydraté sur certains types de faciès. Il serait suivi d'une hydrolyse du réseau vitreux entraînant une baisse des teneurs en silicium. Enfin la présence de fer dans cette zone serait la conséquence de la précipitation de ferrosilicates dans les porosités du verre altéré.**

### c) Chronologie et compétition entre les différents mécanismes

Après avoir identifié les mécanismes à l'origine des faciès d'altération (interdiffusion, hydrolyse, précipitation de ferrosilicate et de carbonates de fer), nous allons à présent en discuter la chronologie.

Ainsi, une succession de différentes étapes peut-être établie :

- La précipitation des carbonates de fer semble être une première étape, antérieure à la formation des produits d'altération du verre en raison des fortes teneurs en fer présentes dans l'eau du site et des fissures.

- Les ferrosilicates ne peuvent se former qu'une fois l'hydrolyse amorcée qui procure le silicium nécessaire à leur formation
- Le front de pénétration du fer n'est jamais plus avancé que celui de la dissolution sélective, ce qui représente un indice dans la chronologie de ces deux mécanismes : l'interdiffusion précède la précipitation des ferrosilicates et donc l'hydrolyse du réseau vitreux.

Il est possible d'envisager deux déroulements différents de l'altération expliquant les faciès d'altération :

- Chacun des mécanismes correspond à une étape limitée dans le temps et le processus d'altération est la succession de ces étapes (celles-ci ne se chevauchant pas).
- Les mécanismes débutent à des moments différents du processus mais peuvent se poursuivre et entrer en compétition.

La première hypothèse permet d'interpréter la présence des deux types de faciès comme le résultat de deux étapes successives dans l'altération du verre. Une étape d'interdiffusion aurait pour conséquence d'extraire entièrement le fer initialement présent dans le verre sain (ainsi que les autres modificateurs de réseau). Puis, après atteinte de la limite de solubilité des ferrosilicates (grâce à une étape d'hydrolyse du verre fournissant du silicium), ceux-ci précipitent dans le verre altéré, faisant progresser l'augmentation de la teneur en fer de l'extérieur en direction du verre sain. Le type 2, pour lequel le fer n'a pas entièrement pénétré dans le verre altéré, correspondrait au début de l'altération lorsque la pénétration du fer ne fait que commencer, le type 1 correspondrait à une pénétration totale. Mais ceci ne permet pas d'expliquer les fronts nets observés dans le type 2, que l'on peut plutôt interpréter comme l'arrêt de la progression des ferrosilicates en raison de modification de conditions chimiques locales. En outre, les deux types de faciès peuvent être rencontrés à seulement quelques micromètres l'un de l'autre. Ceci est difficilement compatible avec des stades différents d'altération.

Il est plus probable que les différents mécanismes se soient produits de manière concomitante pour la majeure partie de l'altération, chacun étant contrôlé par des paramètres différents. Ainsi la progression des fronts correspondants à chacun des mécanismes ne serait pas forcément liée. Le front situé entre le verre sain et le verre altéré, lié aux processus

d'interdiffusion, est marqué par la chute du calcium tandis que le front de précipitation des ferrosilicates est caractérisé par une augmentation de la teneur en fer et est localisé à la jonction entre les différentes couches de verre altéré. Nous n'avons pas observé de troisième front lié spécifiquement à l'hydrolyse du réseau vitreux. Comme le rapport Si/Al paraît relativement constant entre le verre sain et la couche de verre altéré sans fer (VA2) pour les faciès de type 2 et que la diminution en silicium paraît plus importante dans la couche de verre avec fer (VA1), on peut penser que le front de l'hydrolyse se confond avec celui de la précipitation des ferrosilicates. Ainsi il semblerait qu'une fois la précipitation des ferrosilicates possible (saturation ou sursaturation de la solution), la réaction d'hydrolyse s'accompagne quasiment simultanément de celle de la précipitation des ferrosilicates.

Dans le cas d'un faciès de type 1, les fronts d'interdiffusion et de précipitation des ferrosilicates sont confondus ; en effet, la limite de précipitation de ces phases atteint celle de l'altération du verre. Dans le type 2, le front de l'interdiffusion est plus avancé car une zone sans fer sépare la limite de précipitation des ferrosilicates de celle de l'altération totale. Pour ce dernier type de faciès, la différence d'avancée des fronts d'interdiffusion et de précipitation des ferrosilicates se traduit par la présence d'une couche de verre hydraté (VA2) qui peut être localement très développée (jusqu'à environ 15  $\mu\text{m}$ ). Il y a donc une compétition entre le mécanisme d'interdiffusion et celui de précipitation des ferrosilicates (ce dernier étant certainement lié au mécanisme d'hydrolyse). Si ce lien entre hydrolyse et précipitation de ferrosilicates est confirmé, cela signifierait que la compétition entre interdiffusion et hydrolyse se poursuit bien au-delà des durées généralement rencontrées pour les verres nucléaires et basaltiques. En effet, pour ces deux catégories de verres, l'interdiffusion est rapidement masquée par l'hydrolyse, et les épaisseurs de verre hydraté, quand il existe, sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres (pour les verres nucléaires) ou du micromètre (pour les verres basaltiques).

Cependant, la prédominance de l'interdiffusion n'est pas constatée de manière uniforme dans les laitiers archéologiques : le faciès de type 1 indique que les fronts des différents mécanismes peuvent dans certains cas progresser à la même vitesse. Rappelons que les deux types de faciès se trouvent parfois au sein d'une même fissure, dans des zones très proches : il semble donc que les conditions locales influent sur la vitesse des mécanismes.

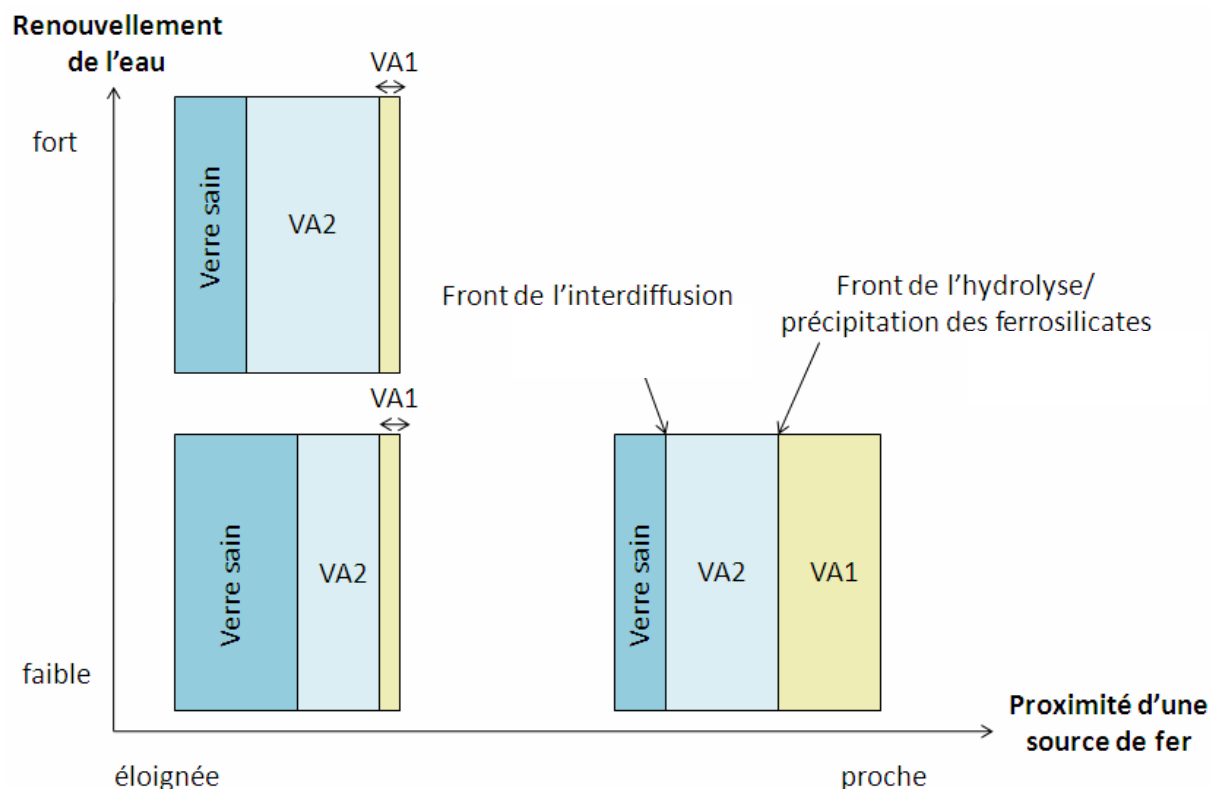
Des paramètres différents semblent contrôler la progression des deux fronts. En effet, lors de la caractérisation des laitiers archéologiques, les fissures qui débouchent sur l'extérieur



présentent un faciès de type 2 et seule la couche de verre hydraté (VA2) s'élargit à l'embouchure. Le renouvellement de l'eau semble donc accélérer préférentiellement le mécanisme d'interdiffusion. Les effets de géométrie au sein du réseau de fissures ont aussi une influence car des variations de ce front sont fréquemment observées à l'intersection des fissures. L'accès à l'eau joue davantage sur ce mécanisme que sur les autres.

Le front de précipitation des ferrosilicates semble plutôt être contrôlé par la proximité d'une source de fer comme le suggèrent les expériences intégrales en laboratoire. Pour les fissures modèles en présence d'une feuille de fer métallique, la progression du fer dans la couche de verre altéré est quasi inexistante aux endroits où la feuille a été arrachée par une mauvaise manipulation du système. Ainsi, si la source de fer n'est pas directement en contact (ou quasiment) avec le verre, la formation des ferrosilicates n'est pas possible. A l'inverse, on peut supposer que plus il y a de fer disponible près du verre, plus on favorise la formation de ferrosilicates.

Mais dans ces fissures modèles, à ces endroits où la progression des ferrosilicates est très limitée, l'altération globale est aussi beaucoup plus faible : le mécanisme d'interdiffusion serait donc également impacté (cf. Figure 126). Les concentrations locales en fer au sein des fissures seraient donc un facteur très important influençant l'avancement de l'altération (aussi bien pour l'interdiffusion que pour l'hydrolyse). Cependant, l'influence locale du fer et notamment sa concentration dans l'eau des fissures est difficile à évaluer. Ces fluctuations de concentrations pourraient néanmoins justifier pourquoi les variations d'épaisseurs d'altération au cœur des laitiers n'ont pu être expliquées.



**Figure 126 : Schéma représentant l'avancée des fronts des différents mécanismes sur la moitié d'une fissure en fonction de deux paramètres (proximité d'une source de fer et renouvellement de l'eau)**

Après un départ différé, les différents mécanismes d'altération du verre (interdiffusion, hydrolyse et précipitation de ferrosilicates) se poursuivent vraisemblablement de manière simultanée. La proportion de chacun des mécanismes dans l'altération globale du verre semble dépendre de conditions très locales (comme la proximité à une source de fer ou l'accès à l'eau).

#### d) Scénario d'altération

Grâce à l'ensemble des résultats et des déductions précédemment décrits, il est maintenant possible de proposer un scénario global qui décrit l'enchaînement des principaux mécanismes d'altération au sein des fissures. En effet, tous les laitiers semblent avoir subi un même processus d'altération qui se déroule en plusieurs étapes.

Une fois les laitiers enfouis dans le sol, l'eau de site, qui sature le milieu, circule à travers le réseau de fissures qui s'est formé lors du refroidissement du verre. A partir de ce moment, on peut estimer que le processus d'altération est initié.

Etape I : Le premier stade de l'altération concerne les inclusions métalliques, piégées dans les laitiers, qui se corrodent et libèrent de grandes quantités de fer en solution dans les fissures avoisinantes. La saturation vis-à-vis des carbonates de fer est rapidement atteinte et la sidérite ou la chukanovite (selon le pH et les teneurs en carbonates) précipitent. La sidérite peut incorporer dans sa structure une partie du calcium présent en solution.

Les produits de corrosion comblent plus ou moins le réseau de fissures mais l'eau continue de s'infiltrer jusqu'au verre grâce aux porosités de ces phases. Ainsi l'altération peut continuer, notamment au niveau du verre.

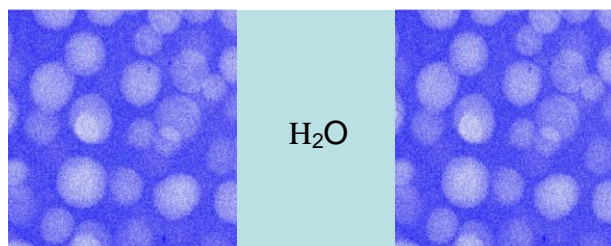
Etape II : l'altération du verre débute par une dissolution préférentielle des modificateurs de réseau tels que le calcium et le fer, appelée aussi interdiffusion. Cela conduit à la formation d'une couche de verre hydraté principalement constitué d'oxydes de silicium et d'aluminium.

Etape III : Le verre subit aussi une hydrolyse de son réseau vitreux qui se traduit par la rupture de liaisons Si-O. Le silicium ainsi libéré est consommé pour former des ferrosilicates contre les parois des fissures, au détriment des carbonates de fer.

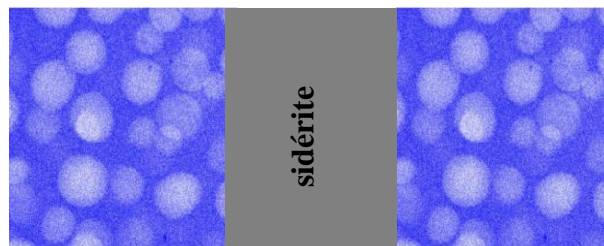
Etape IV : Peu à peu, la dissolution des liaisons Si-O crée des porosités dans le verre altéré dans lesquelles les ions fer provenant de l'extérieur peuvent migrer et les silicates de fer finissent par précipiter en piégeant le silicium. La forte affinité du fer vis-à-vis du silicium va contribuer à entretenir la réaction d'hydrolyse, probablement en appauvrissant la solution en silicium au niveau de l'interface réactionnelle.

Les mécanismes des étapes I, II et III se poursuivent simultanément. Selon les conditions chimiques locales, le front de pénétration des ferrosilicates peut atteindre celui de la dissolution sélective des modificateurs de réseau (faciès de type 1) ou s'arrêter net en cas de changement de conditions locales sortant de la limite de solubilité des ferrosilicates (faciès de type 2).

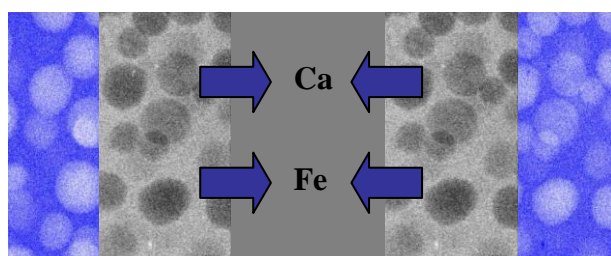
a) Etat initial



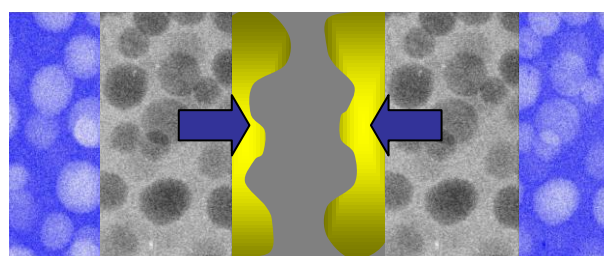
b) Etape I



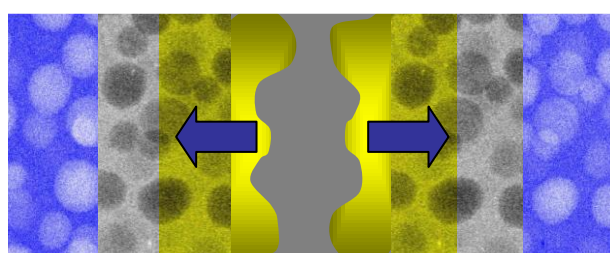
c) Etape II



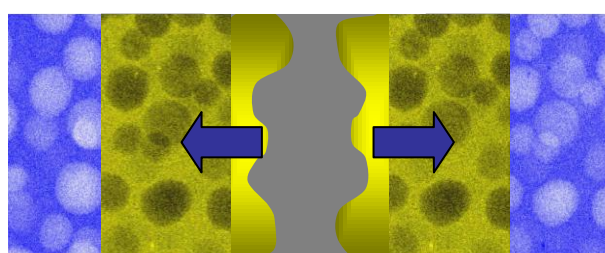
d) Etape III



Type 2



e) Etape IV



Type 1

Figure 127 : Schéma récapitulatif des différentes étapes de l'altération des laitiers archéologiques au sein d'une fissure

### **e) Influence du fer sur les mécanismes d'altération**

Comme nous venons de le voir, le fer présent dans le système archéologique étudié présente trois sources différentes : celui initialement présent dans les laitiers eux-mêmes, celui présent dans l'eau du site et celui issu de la corrosion des inclusions métalliques piégées dans les laitiers.

Le fer provenant du verre ne semble pas avoir un rôle déterminant dans les mécanismes d'altération. Certaines zones de verre sain des laitiers analysés sont exemptes de fer et présentent des faciès d'altération identiques à ceux observés sur des laitiers contenant des zones vitreuses plus riches en fer.

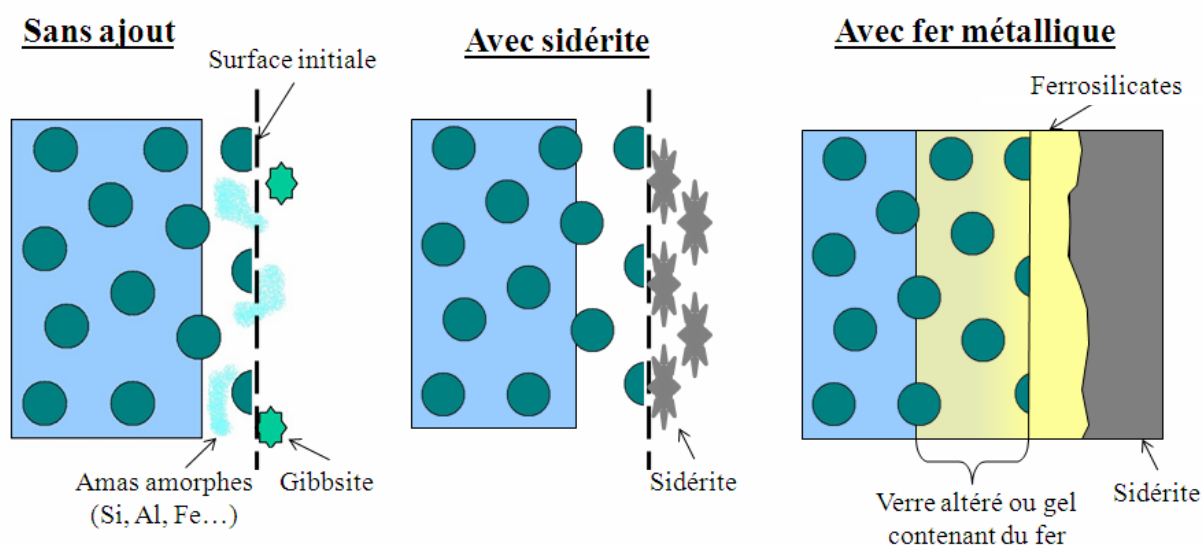
Les inclusions métalliques peuvent fournir du fer dissous par leur corrosion et représentent donc des sources locales de fer qui alimentent le réseau de fissures. Comme celles-ci sont rarement entièrement corrodées, cette source de fer existe encore après 400 ans d'altération.

Les faciès d'altération des laitiers archéologiques montrent un impact du fer sur toutes les zones observées, aussi bien sur la nature des phases qui précipitent que sur le verre altéré. Dans les milieux pauvres en fer, les produits qui précipitent sont souvent des smectites ou des carbonates de calcium (Verney-Carron, 08a/08b). Dans le système étudié ici, le premier effet de l'abondance du fer dans l'environnement concerne la nature des phases précipitées dans les fissures. Toutes ces phases, que ce soit la sidérite, la chukanovite ou les ferrosilicates, contiennent du fer et donnent lieu à un faciès d'altération spécifique. En outre, la formation de ferrosilicates est intimement liée à l'hydrolyse du réseau vitreux puisque cette phase est consommatrice de silicium : localement, le silicium en solution est consommé, ce qui va augmenter l'affinité de dissolution du verre hydraté. Ainsi en présence de fer, (qui permet d'atteindre les conditions pour former des ferrosilicates), on favoriserait le mécanisme d'hydrolyse. La morphologie du verre altéré est également modifiée puisque les ferrosilicates semblent précipiter dans ces porosités.

Toutes ces observations sur les échantillons archéologiques suggèrent que le fer intervient dans les processus d'altération mais elles ne permettent pas d'évaluer l'impact de cet élément par rapport à une altération dans un milieu qui en serait dépourvu. Il n'existe malheureusement pas de verres archéologiques similaires aux laitiers de Glinet qui auraient été altérés dans d'autres conditions. C'est pourquoi des expériences intégrales en laboratoire ont été menées afin d'apporter les informations manquantes sur les changements de mécanisme liés au fer, au moins pour les premiers stades de l'altération.

## 2. Mécanismes d'altération du verre synthétique

Nous allons maintenant nous intéresser aux expériences intégrales menées en laboratoire, à 50°C. Il existe de grandes différences entre les faciès d'altération obtenus pour les expériences de fissures modèles sans et avec ajout de fer, sous forme métallique et de sidérite (cf. Figure 128). Le principal point commun entre toutes ces expériences est que, pour ce verre démixté, seule la phase constituée de la matrice vitreuse est affectée par l'altération aqueuse (les sphérules semblent rester quasiment intactes), comme pour les laitiers archéologiques.



**Figure 128 : Faciès d'altération sur une moitié de fissure pour les différentes expériences intégrales**

### a) Altération du verre sans ajout de fer

Dans le cas des fissures modèles en eau de Glinet synthétique sans ajout de fer, la matrice vitreuse altérée semble s'être totalement dissoute contrairement aux sphérules issues de la démixtion qui sont restées intactes et qui permettent de ce fait d'estimer précisément l'épaisseur de verre altéré. Notons que le même type de faciès est observé pour la lixiviation du verre en eau pure par Soxhlet dérivé, à la même température. Ainsi on peut penser que les ions de la solution de Glinet n'ont pas d'influence majeure sur les mécanismes d'altération du verre.

Aucune zone de verre hydraté n'a pu être observée, ce qui semble suggérer que les fronts d'interdiffusion et d'hydrolyse progressent à la même vitesse. La dissolution de la matrice vitreuse serait alors le résultat de ces deux mécanismes combinés.

Une partie des éléments libérés du verre lors de son altération (principalement le silicium, le fer et un peu d'aluminium) se retrouve sous forme d'amas dispersés à la surface du verre. Ces amas n'occupent pas le volume de verre altéré comme c'est le cas du gel pour la plupart des verres nucléaires. Ceci peut s'interpréter de plusieurs façons.

Une première hypothèse serait que les éléments constitutifs du verre, une fois libérés par la dissolution de la matrice vitreuse, participent à la formation de différentes phases. Par exemple, pour les tests Soxhlet en eau pure, il a été observé qu'une partie de l'aluminium a été consommée pour former de la gibbsite. Les autres éléments issus de la dissolution du verre et disponibles en solution précipiteraient en une phase amorphe en divers endroits et sans conserver le volume initial du verre, après que la saturation vis-à-vis de cette phase ait été atteinte. Il s'agirait donc d'un mécanisme de **dissolution/précipitation** qui serait à l'origine de ce faciès d'altération.

Mais ces amas pourraient aussi être le reliquat d'un gel poreux, hydraté et très lâche, formé par **hydrolyse-condensation *in-situ*** et qui se serait détaché de la surface du verre sain peut-être lors de la préparation des échantillons. Ainsi, dans un premier temps, il y aurait bien eu formation d'une couche de gel ; seulement une partie des éléments du verre serait passée en solution (les analyses de solution révèlent par exemple la présence de silicium). Cette couche n'aurait pu être conservée en place peut-être en raison de sa fragilité ou peut-être d'une déstabilisation par la formation de gibbsite, donnant l'impression d'une dissolution totale de la matrice vitreuse.

Ces deux hypothèses sont représentées sur le schéma de la Figure 129. En l'état, il n'est pas possible de trancher entre les deux types de processus.

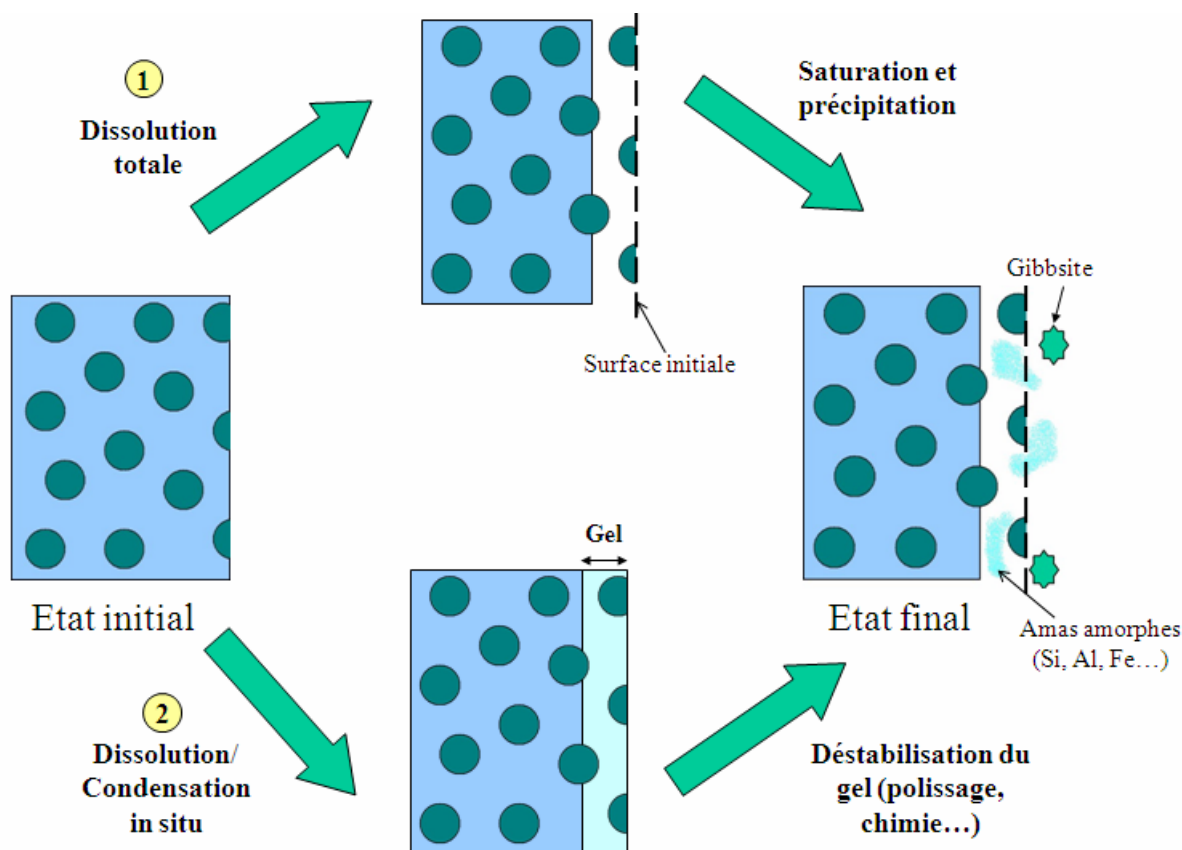


Figure 129 : Hypothèses des mécanismes à l'origine du faciès d'altération du verre synthétique en l'absence de fer

Deux processus peuvent être envisagés pour expliquer l'altération du verre synthétique sans fer. Dans le premier cas, il s'agit d'une réaction classique de dissolution/précipitation et dans le second, qui correspond à ce que l'on voit sur les verres nucléaires, une transformation *in-situ* accompagnée d'une réaction de précipitation.

#### b) Altération des fissures modèles avec sidérite

En présence de sidérite, les faciès d'altération sont très semblables à ceux observés dans les fissures sans ajout de fer (cf. Figure 128). Les sphérules déchaussées montrent que la matrice vitreuse s'est altérée mais aucune couche d'altération n'est restée en place. Cependant, à la différence des expériences sans ajout de fer, aucun amas amorphe n'a pu être observé.

Les analyses EDS réalisées par MET sur les cristaux de sidérite indiquent la présence d'une petite quantité de silicium. Ceci pourrait s'expliquer par un phénomène de sorption de cet élément à la surface des carbonates de fer. En effet, des études (Philippini et al., 06) ont déjà prouvé que certains produits de corrosion comme la sidérite avaient une certaine capacité à



adsorber du silicium. En captant le silicium, la sidérite déstabiliserait le gel déjà fragile formé à la surface du verre ou bien retarderait la saturation et empêcherait la précipitation des phases amorphes (suivant l'hypothèse retenue). Ce serait la raison pour laquelle les amas à base des éléments du verre ne sont pas présents cette fois-ci. Ce mécanisme de sorption a aussi des conséquences sur les épaisseurs d'altération qui sont plus importantes qu'en l'absence de sidérite (jusqu'à 10 fois plus); celui-ci semble ainsi favoriser l'hydrolyse des liaisons Si-O. L'impact sur les vitesses d'altération sera abordé plus en détail dans le paragraphe V.B.2.

**En présence de sidérite, une dissolution de la matrice vitreuse similaire à celle du verre sans ajout est observée. Un mécanisme de sorption du silicium sur la sidérite, qui empêcherait la précipitation (ou condensation) de phases amorphes avec les éléments libérés lors de l'altération du verre, semble aussi se produire.**

### c) Altération des fissures modèles avec fer métallique

L'ajout de fer métallique dans les expériences de fissures modèles (sous la forme d'une fine feuille de fer intercalée entre deux lames de verre) modifie profondément les faciès d'altération (cf. Figure 128). Les faciès considérés ici correspondent à ceux observés au cœur des fissures modèles.

Ces faciès sont très proches de ceux observés dans les fissures des laitiers archéologiques. Ils présentent tous une zone de sidérite, de ferrosilicates et de verre altéré (caractérisée par la présence d'aluminium et, au moins sur la zone externe, celle de fer). Le spectre d'absorption STXM au seuil  $L_{2,3}$  du fer collecté dans la zone de verre altéré des fissures modèles est identique à celui obtenu dans celle des ferrosilicates, ce qui semble confirmer un mécanisme similaire à celui observé dans les échantillons archéologiques, de précipitation de ferrosilicates dans les porosités du verre altéré. La progression du fer dans le verre altéré est plus ou moins avancée selon les endroits, mais ce front est moins net que pour le type 2 des faciès archéologiques. La distinction de deux types de faciès est donc moins évidente.

Sur l'unique lame mince réalisée sur ce type d'échantillon, le fer est présent dans la totalité de la zone d'altération : celle-ci pourrait donc correspondre au type 1 des faciès archéologiques. La différence majeure (en dehors des épaisseurs d'altération) entre le faciès d'une année d'altération à 50°C et celui de 400 ans à 10-15°C semble être la porosité du verre altéré. Pour les expériences intégrales en laboratoire, une grande quantité de résine suggère que le

matériau est très poreux et la répartition non homogène de cette résine rend difficile l'interprétation des évolutions du silicium et du fer dans cette zone.

Les zones dans lesquelles les ferrosilicates n'ont pas pénétré dans l'intégralité du verre altéré ont uniquement été analysées par MEB-FEG. Elles sont trop fines (de l'ordre du micromètre) pour réaliser une analyse EDS ponctuelle mais les cartographies obtenues suggèrent la présence de verre hydraté, synonyme d'un front d'interdiffusion plus avancé. L'étude d'une lame mince à cet endroit permettrait aussi de confirmer que les fronts d'hydrolyse et de précipitation des ferrosilicates sont confondus.

Malgré ces difficultés de caractérisation, la ressemblance des faciès sur le verre archéologique et sur le verre synthétique suggère des mécanismes d'altération communs.

A présent, si on compare les faciès d'altération des expériences intégrales avec et sans fer métallique, on constate que :

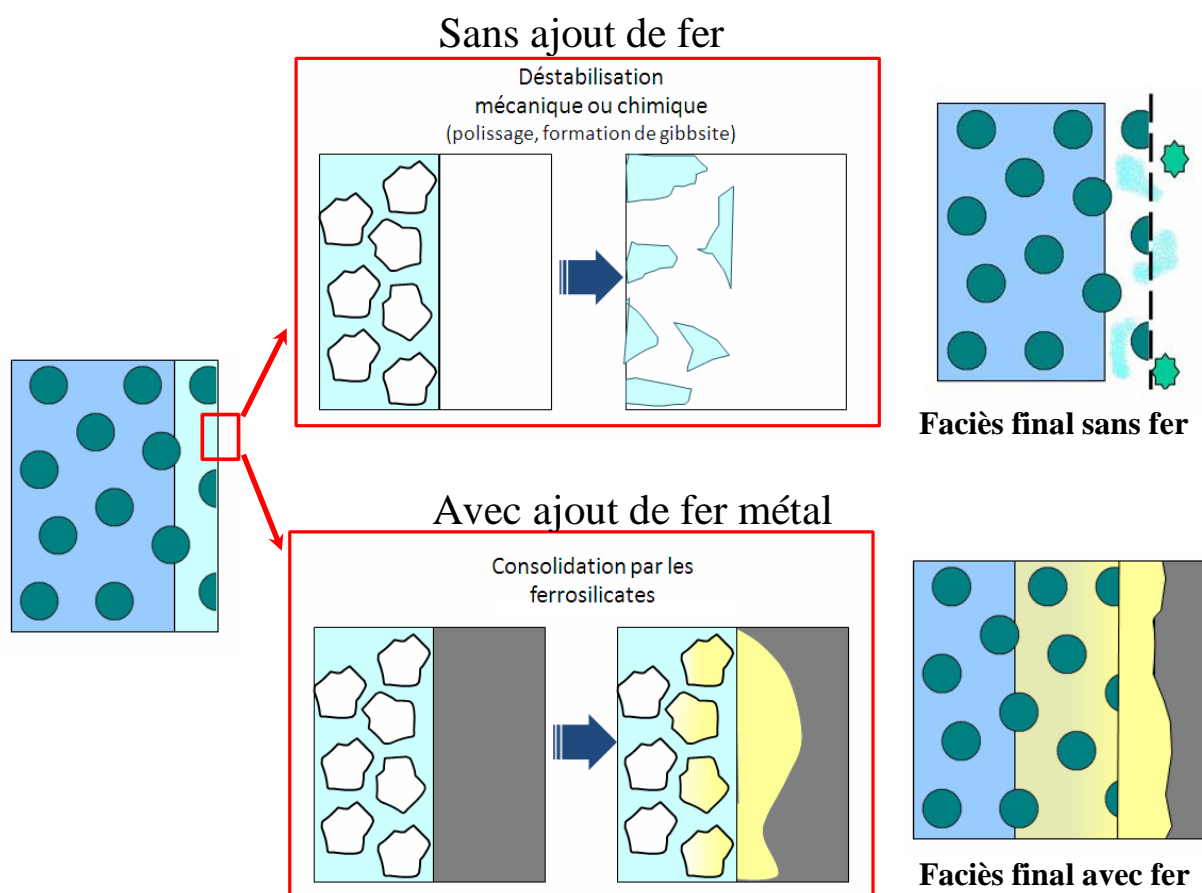
- En présence de fer, les fronts d'interdiffusion et d'hydrolyse/précipitation des ferrosilicates semblent progresser à des vitesses qui peuvent être localement différentes, alors que les positions de ces fronts semblent confondues en l'absence de fer.
  - Pour les fissures modèles avec fer, il y a formation et maintien d'un gel isovolumique contenant du silicium et de l'aluminium tandis que pour le verre seul, il ne reste que des amas amorphes issus d'un mécanisme de précipitation ou de condensation.
  - Enfin, le fer donne lieu à la précipitation de phases secondaires liées à sa corrosion (sidérite/magnétite et ferrosilicate) qui ne sont évidemment pas visibles dans les expériences sans fer

Il semble donc que le fer ait une influence directe sur les mécanismes d'altération du verre et, étant donné que les épaisseurs d'altération mesurées sont plus importantes en sa présence (cf. paragraphe IV.B.2.c), il contribue également à augmenter l'altération du verre.

Le maintien d'une phase amorphe là où le verre sain était initialement présent est une des différences les plus marquantes entre les expériences avec et sans fer métallique. Si on fait l'hypothèse que le faciès des fissures modèles sans fer est le résultat d'un mécanisme de dissolution et de condensation d'un gel dont il ne reste que des reliquats, alors il est possible que la formation de ferrosilicates ait contribué à sa conservation. Le gel de départ, très peu dense, servirait de structure d'accroche pour la précipitation de cette phase qui, en comblant

les pores, viendrait la consolider (cf. Figure 130). Certes, la précipitation de silicate de fer nécessite l'hydrolyse d'un certains nombre de liaisons Si-O mais on peut supposer qu'il est moins énergétique de rompre des liaisons Si-O plus profondément dans le verre que de dissoudre la totalité de celles qui se trouvent à la surface. Un réseau à base des liaisons Si-O restantes et des liaisons Al-O qui ne sont pas affectées subsisterait donc.

En outre, l'ajout de fer peut avoir entraîné un changement des conditions environnementales tel que la gibbsite ne puisse plus précipiter. L'aluminium n'étant plus consommé, il resterait sur place, jouant un rôle de réticulation qui permettrait de conserver un réseau tridimensionnel à la base d'un gel.



**Figure 130 : Schéma représentant l'évolution du gel avec et sans ajout de fer métal**

Les ferrosilicates auraient donc un rôle essentiel dans l'altération du verre, d'autant plus qu'ils semblent toujours être corrélés aux épaisseurs de verre altérés les plus importantes. Mais ceux-ci n'apparaissent visiblement que dans des conditions précises qui ne dépendent pas uniquement de la présence de fer.

Il est important de noter que la nature des phases contenant le fer initialement mises dans le système (sidérite versus fer métallique), semble induire un comportement différent de ce

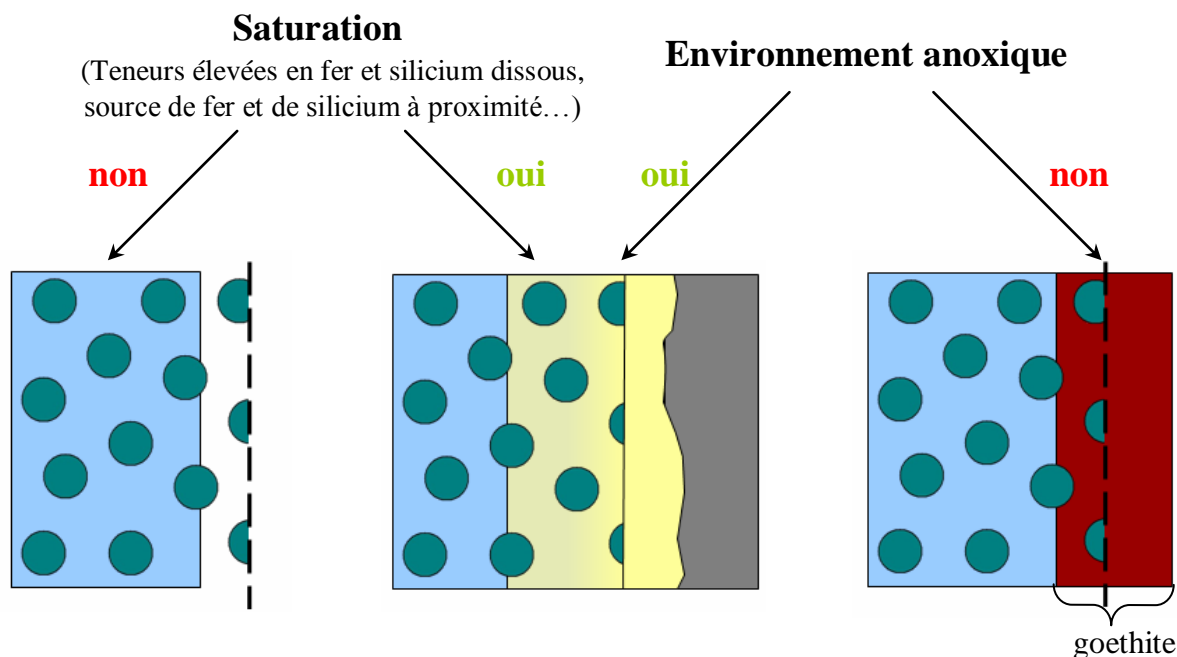
système. En effet, en présence de sidérite, la détection de silicium, à l'issue de l'expérience, (initialement exempt du carbonate), semble mettre en évidence un mécanisme de sorption de cet élément sur ce minéral. Notons que dans ce cas de figure, aucune précipitation de ferrosilicates n'est observée.

A l'inverse, en présence d'une feuille de fer métallique, on observe la formation de ferrosilicates. De plus, aucune sorption de silicium n'est détectée sur la sidérite formée au cours de l'altération. Les deux mécanismes (sorption de Si sur la sidérite et formation de ferrosilicates) seraient donc en compétition. La faible solubilité de la sidérite pourrait expliquer l'absence de ferrosilicates, du fait que les ions fer seraient présents en faible quantité dans la solution. En conséquence, la saturation vis-à-vis des ferrosilicates ne pourrait pas être atteinte et leur formation ne pourrait pas être amorcée. Sans compétition entre les ferrosilicates et la sidérite, cette dernière serait alors quasiment inerte et ne pourrait pas se dissoudre pour apporter les ions  $\text{Fe}^{2+}$  nécessaires à la formation de l'autre phase. C'est pourquoi la sidérite initiale est retrouvée quasiment intacte dans cette expérience tandis qu'elle pouvait être consommée dans le cas des fissures archéologiques. Le silicium resterait alors disponible et se retrouverait dans la sidérite à l'issue d'un mécanisme de sorption.

La limite de solubilité des ferrosilicates pourrait également être à l'origine du caractère local de la formation de cette phase. Ainsi, dans les fissures modèles avec fer, dès que la feuille de fer est un peu plus éloignée, la formation des ferrosilicates est limitée. Des teneurs élevées en silicium et en fer semblent donc être requises, ce qui implique une proximité des sources de fer et de silicium.

Cependant, avoir une grande concentration en fer et en silicium en solution ne conduit pas systématiquement à la formation de ferrosilicates. Par exemple, celle-ci ne survient pas sur les bords de la fissure modèle avec fer. Dans ce cas, la matrice vitreuse est totalement dissoute et aucun gel d'altération n'est maintenu en place, de la même façon que pour les fissures modèles sans ajout de fer ou avec de la sidérite. Des phases oxydées à base de fer comme la goethite précipitent de façon massive dans la fissure mais aussi autour des sphérules, dans l'espace laissé libre par la dissolution du verre. Ces phases pour lesquelles le fer se trouve sous forme  $3+$  sont la preuve d'un environnement oxydant ce qui suggère qu'un milieu plus réducteur est nécessaire pour assister à la formation de ferrosilicates et à la préservation d'un gel d'altération. Cette phase mixte de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  a donc un domaine d'existence limité à des conditions anoxiques. Il aurait été intéressant de mener des expériences à différents pH pour

pouvoir mieux définir ce domaine d'existence. Le rôle joué par les ferrosilicates apparaît ainsi déterminant dans le maintien du gel d'altération.



**Figure 131 : Schéma représentant les faciès d'altération obtenus en fonction des conditions environnementales**

L'étude de ces différents cas permet de mettre en évidence à quel point les conditions permettant l'obtention du faciès archéologique d'altération sont précises et restreintes. Comme ce faciès est très majoritaire dans les objets archéologiques, cela suppose que les conditions d'altération ont été homogènes sur le site et ont très peu varié dans le temps.

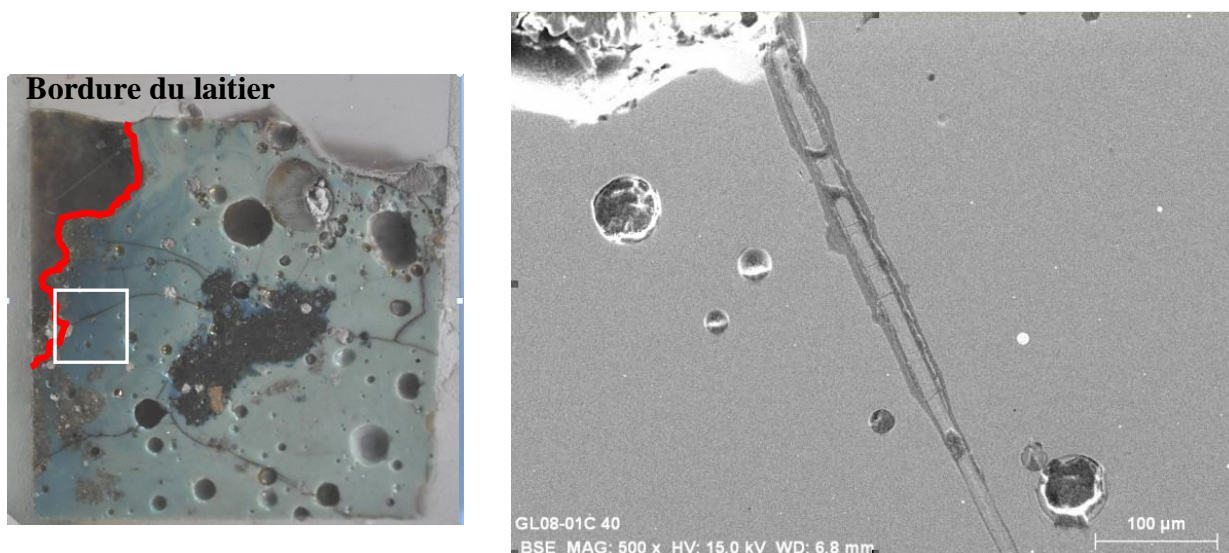
En présence de fer métal, les mécanismes d'altération d'une fissure modèle semblent proches de ceux impliqués dans l'altération des fissures archéologiques. La précipitation de ferrosilicates est un mécanisme majeur dont on peut penser qu'elle permet le maintien d'un gel d'altération. Elle aurait aussi un impact sur les vitesses d'interdiffusion et d'hydrolyse. Le domaine de prédominance de cette phase serait restreint (milieu réducteur, concentrations élevées en silicium et fer...).

## B. Cinétiques d'altération du verre

Les cinétiques d'altération peuvent être influencées par différents paramètres. Tout d'abord, nous allons considérer un paramètre indépendant de la présence du fer, le couplage chimie/transport au sein d'une fissure, puis nous envisagerons plus spécifiquement l'impact des mécanismes liés à la présence du fer sur les cinétiques d'altération du verre, à court terme et à long terme.

### 1. Le couplage chimie-transport

Pour les laitiers archéologiques, les mesures d'épaisseur révèlent que la vitesse moyenne d'altération dépend de la localisation des fissures au sein du bloc de verre. Les fissures qui débouchent sur l'extérieur sont toujours plus fortement altérées sur quelques centaines de micromètres tandis qu'au cœur des laitiers, les vitesses d'altération sont plus faibles.



**Figure 132 : Photographie d'un échantillon de laitiers et image MEB-FEG d'une fissure débouchant sur l'extérieur**

Le même phénomène est observé pour les fissures modèles sans ajout de fer et avec sidérite : les épaisseurs d'altération sur les bords extérieurs des fissures sont deux à quatre fois plus importantes qu'en leur centre (cf. Tableau 13).

Il est admis que la cinétique d'altération du verre dépend au premier ordre du volume d'eau en contact de la surface du verre. Dans le cas des bords de fissures qu'elles soient archéologiques ou simulées en laboratoire, le volume d'eau est beaucoup plus important qu'au cœur des fissures et le verre est maintenu dans un régime de forte altération. La quantité d'eau

disponible sur les bords permet surement d'évacuer plus facilement les éléments provenant de la dissolution du verre. Cette eau pénètre facilement dans la couche de verre altéré de sorte que l'altération se poursuit à une vitesse élevée. Pour les laitiers de Glinet, ce phénomène est accentué par le renouvellement de l'eau qui permet d'avoir une solution environnante qui n'est jamais saturée pendant les 400 ans d'altération. Comme cet effet est limité à quelques centaines de micromètres de l'ouverture des fissures sur l'extérieur, on peut supposer que les réactions chimiques au cœur des fissures sont influencées par le transport des espèces réactives. Les éléments libérés lors de l'altération du verre n'étant pas évacués suffisamment rapidement, la solution peut atteindre un état d'équilibre thermodynamique entraînant une chute de la vitesse d'altération du verre. Ce même phénomène a déjà pu être observé par Verney-Carron (08) sur des blocs de verre romain altérés en eau de mer pendant 1800 ans.

**Un couplage chimie/transport est observé à la fois sur les laitiers archéologiques et les fissures modèles. Une chute de vitesse plus importante est observée au cœur des fissures par rapport à celle des bords des laitiers.**

## 2. Influence des mécanismes liés à la présence du fer sur l'état d'altération du verre

### a) Les premiers stades de l'altération

En dehors de cette limitation par le transport, la vitesse d'altération est aussi influencée par la présence de fer. Les deux expériences intégrales avec ajout de fer (sous forme de sidérite ou sous forme de métal) présentent systématiquement des épaisseurs d'altérations plus importantes que dans l'expérience témoin sans fer.

	3 mois d'altération		7 mois d'altération	
	Sur les bords de la fissure	Au cœur de la fissure	Sur les bords de la fissure	Au cœur de la fissure
<b>Fissure modèle sans ajout de fer</b>	~ 115 nm (90 - 140 nm)	~ 30 nm	~ 250 nm	~ 75 nm (50 - 100 nm)
<b>Fissure modèle avec sidérite</b>	700 nm	~ 350 nm (200 - 400 nm)	900 nm	~ 450 nm
<b>Fissure modèle avec fer</b>	250 nm (faciès différent)	-	450 nm (faciès différent)	~ 1 $\mu$ m (250 - 1500 nm)
<b>Epaisseur d'altération en <math>V_0</math></b>	<b>~ 560 nm</b>		<b>~ 1330 nm</b>	

**Tableau 13 : Epaisseurs d'altération mesurées sur les bords et au cœur des fissures modèles pour les différentes expériences intégrales**

### **Fissures modèles témoin sans fer**

Que l'on soit au cœur ou bien sur les bords de la fissure, les vitesses déduites des mesures d'épaisseurs d'altération sont identiques aux deux échéances ( $0,002 \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$  sur les bords et  $0,0006 \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$  au cœur). Ces vitesses sont bien inférieures à la valeur de la vitesse initiale déterminée à l'aide des tests Soxhlet dérivé à  $50^\circ\text{C}$  ( $V_0 = 0,01 \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$ ). Une chute de vitesse s'est donc produite certainement du fait que l'on se rapproche de la saturation de la solution en silicium.

### **Fissures modèles avec sidérite**

A 3 mois d'altération, lorsqu'il y a contact avec la sidérite, les épaisseurs sont plus de 10 fois supérieures à celles mesurées dans l'expérience témoin (sans fer) et même si l'écart est moins important à 7 mois, l'épaisseur reste au moins 5 fois plus élevée.

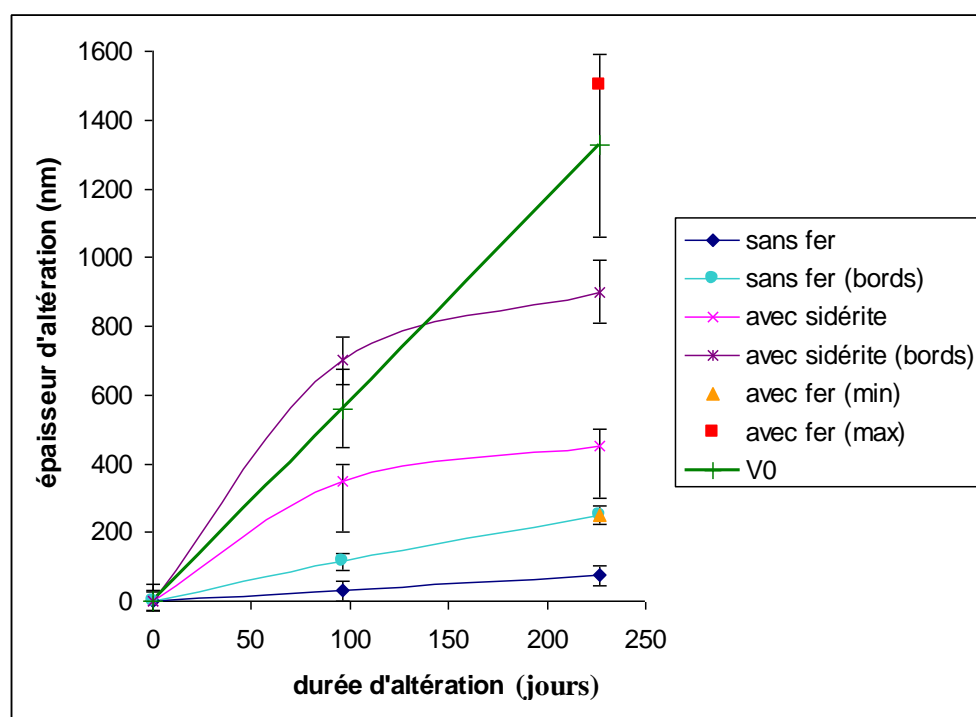
Cette augmentation de l'altération en présence de sidérite pourrait s'expliquer par le phénomène de sorption du silicium à la surface des carbonates de fer qui a pu être mis en évidence dans ces expériences. En effet, dans un premier temps, cette réaction de sorption retarde l'effet de saturation en captant le silicium et maintient ainsi des vitesses d'altération élevées. A 3 mois, l'épaisseur sur les bords des fissures est cohérente avec une altération en  $V_0$  (étant donnée les imprécisions des épaisseurs mesurées et de la valeur du  $V_0$ ).

Mais la sidérite ne peut adsorber qu'une quantité limitée de silicium. L'effet de la sorption est donc peu à peu amoindri ce qui explique la chute de vitesse observée après 7 mois d'altération.

### **Fissures modèles avec fer métallique**

Avec du fer métal, l'impact est à la fois visible sur les faciès et sur la vitesse d'altération. A 7 mois, les épaisseurs d'altération sont beaucoup plus dispersées que dans les autres expériences (de 250 à 1500 nm) mais elles restent cependant toujours plus importantes que dans l'expérience témoin (cf. Figure 133). En moyenne, cela représente des vitesses 10 fois plus élevées qu'en l'absence de fer et 2 fois plus importantes qu'en présence de sidérite. L'évolution des vitesses ne peut malheureusement pas être appréciée car les couches d'altération des échantillons à 3 mois ont été endommagées lors de la préparation des échantillons.





**Figure 133 : Représentation de l'évolution des épaisseurs d'altération au cours du temps pour les différentes expériences intégrales (les épaisseurs correspondantes à une altération en V0 sont aussi reportées)**

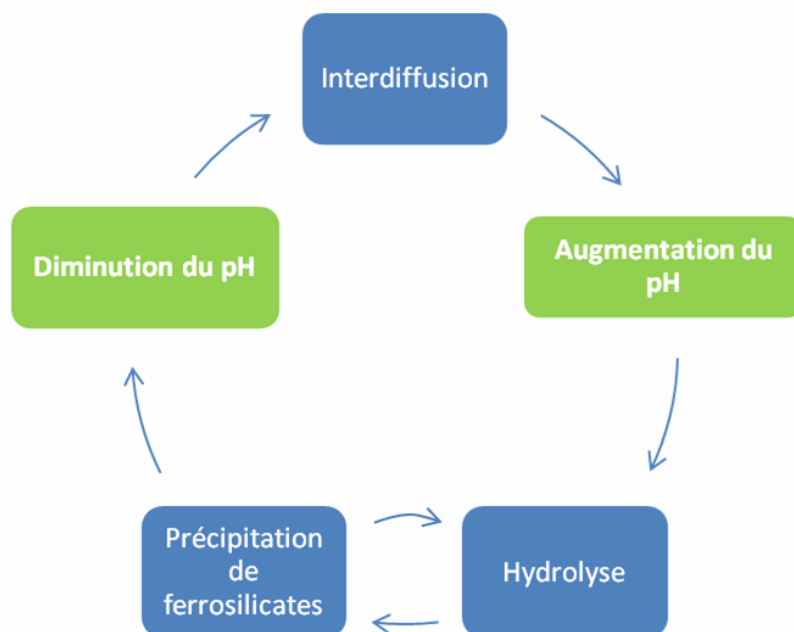
Parmi les expériences d'altération de fissures modèles de cette étude, celles effectuées en présence de fer sont les seules où un gel d'altération est maintenu en place. Etant donné que les vitesses d'altération sont alors plus importantes, il semble que cette couche ne permette pas de diminuer la réactivité du verre. Ainsi ce gel n'a pas de propriétés protectrices à la différence de que l'on peut parfois observer pour les verres nucléaires (Ledieu, 04).

L'augmentation de l'épaisseur d'altération (par rapport à l'expérience témoin) semble être corrélée à la formation des ferrosilicates. A l'instar de certaines phases secondaires comme les zéolites, ces ferrosilicates, en consommant le silicium, favoriseraient l'hydrolyse du réseau vitreux (en retardant l'effet de saturation de la solution) et maintiendrait une vitesse d'altération élevée. Pour les épaisseurs les plus élevées, le verre semble s'altérer en vitesse initiale d'altération. En l'absence de ferrosilicates, comme sur les bords des fissures modèles avec fer où le faciès est différent (cf. schéma de la Figure 131), les épaisseurs d'altération sont globalement plus faibles qu'au cœur de la fissure. Ceci semble donc confirmer que l'altération importante observée au centre de la fissure est intimement liée à la présence des ferrosilicates.

Par ailleurs, on peut penser que les ferrosilicates n'influent pas uniquement sur l'hydrolyse mais aussi sur le front d'interdiffusion. Bien qu'il soit moins marqué que pour les faciès d'altération archéologiques, le front de précipitation des ferrosilicates, qui paraît confondu

avec celui de l'hydrolyse, ne rejoint pas systématiquement celui de l'interdiffusion. Les mécanismes d'hydrolyse et d'interdiffusion seraient impactés par la présence des ferrosilicates mais dans des proportions différentes. Ceci pourrait être la conséquence de l'évolution du pH, lui-même modifié par la précipitation des ferrosilicates.

En effet, lors du processus d'altération du verre, le pH a souvent un rôle essentiel (Gin et Mestre, 01). La dissolution sélective des éléments modificateurs de réseau est en fait un échange entre les cations du verre et les protons ou ions hydronium de la solution ce qui implique une augmentation du pH. Or, une élévation du pH augmente les vitesses de dissolution du réseau silicaté et n'est pas favorable à l'interdiffusion. Classiquement, l'importance de ce mécanisme est alors amoindrie au profit de l'hydrolyse. Cependant aucune donnée n'est connue sur l'influence de la formation des ferrosilicates sur le pH. Celui-ci pourrait diminuer et de nouveau favoriser l'interdiffusion (cf. Figure 134). Ainsi il s'agirait d'un processus complexe dont les rétroactions sur les différents mécanismes dépendent du pH, et qui aboutirait à des épaisseurs d'altération importantes lorsque les ferrosilicates précipitent.



**Figure 134 : Evolution possible du pH et conséquences sur les mécanismes**

Comme la formation de ferrosilicates dépend aussi de la quantité de fer disponible pour laquelle il existe des variations locales, le pH ne serait pas identique en tout point de la fissure et par conséquent, les cinétiques d'altération non plus. Les effets contradictoires de tous ces phénomènes rendraient ainsi difficile la compréhension des cinétiques d'altération.

Ceci permettrait d'expliquer les fluctuations locales d'épaisseurs d'altération aussi bien dans les fissures modèles que dans les fissures des laitiers archéologiques. Malheureusement la mesure du pH local au sein des fissures n'est pas possible, cette hypothèse ne peut donc pas être vérifiée expérimentalement.

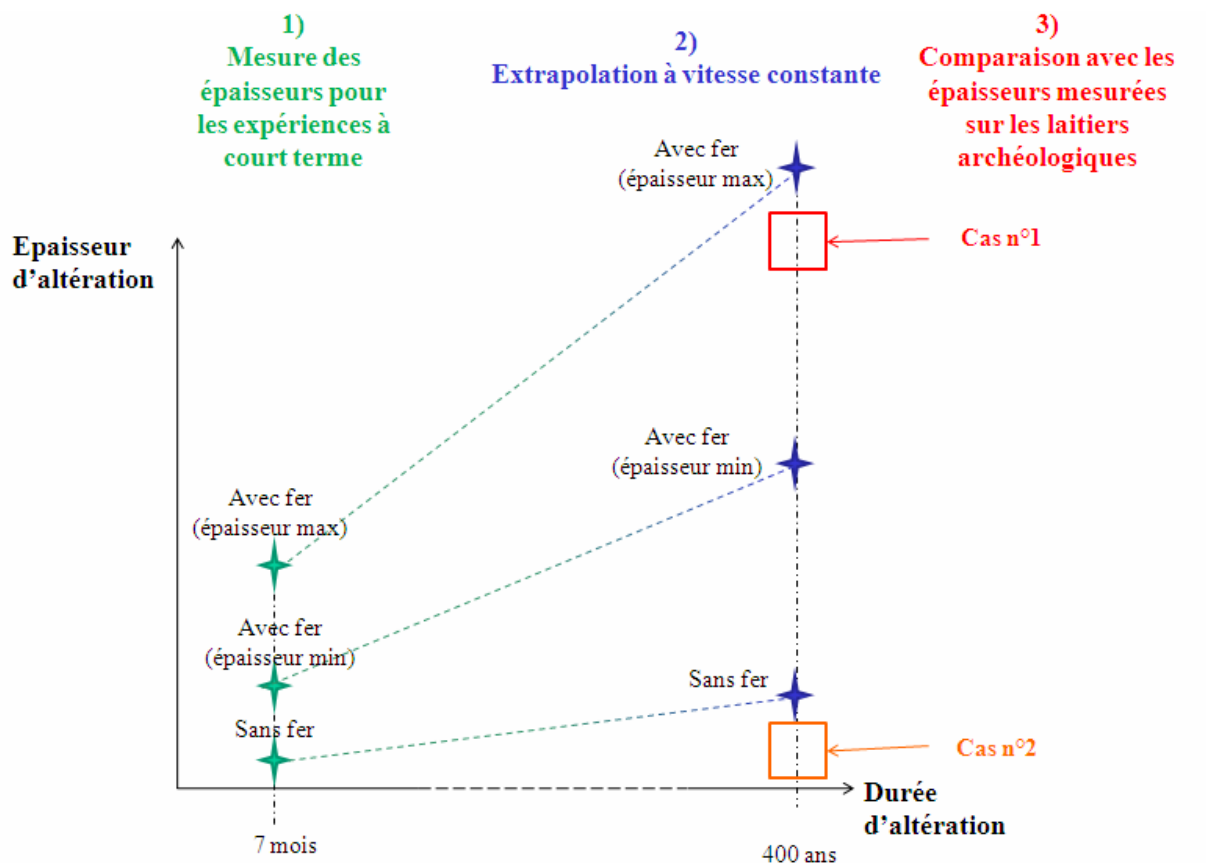
**En présence de sidérite, le mécanisme de sorption semble être à l'origine du maintien d'une forte altération mais cet effet diminue dans le temps. En présence de fer métal, la formation de ferrosilicates paraît entretenir des vitesses d'altération élevées plus longtemps mais cet effet n'est pas global.**

### b) Le long terme

Dans les premiers stades de l'altération, la présence du fer peut avoir un effet considérable sur la cinétique d'altération du verre. Mais cela n'implique pas automatiquement que cet effet se prolonge sur le long terme. Pour apprécier le rôle du fer sur des temps plus longs, des extrapolations à partir des données expérimentales sont effectuées et comparées aux mesures réalisées sur les laitiers archéologiques. L'objectif est de savoir si, après plusieurs siècles d'enfouissement, le verre s'altère toujours dans un régime de forte altération comme dans les premiers mois ou si une chute de vitesse se produit au cours du temps.

Pour cela, on envisage un scénario simple pour lequel la vitesse d'altération du verre reste constante au cours du temps. Cette vitesse est déduite des expériences intégrales à court terme menées en laboratoire et va permettre d'extrapoler une épaisseur moyenne d'altération pour la durée d'enfouissement des laitiers archéologiques. Cette épaisseur peut alors être comparée à celles mesurées sur les échantillons archéologiques afin de voir si le scénario d'une vitesse constante est plausible ou si une chute de vitesse a eu lieu.

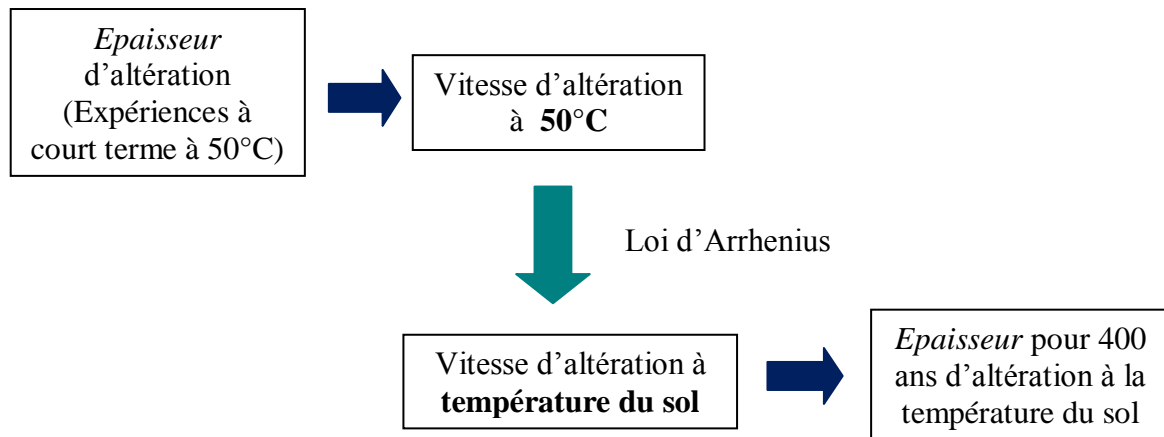
La difficulté majeure de cette approche concerne les vitesses d'altération mesurées en présence de fer. Celles-ci semblent pouvoir varier très localement ce qui entraîne des fluctuations importantes d'épaisseurs d'altération pour les expériences à court terme. Par la suite, nous allons prendre en compte deux bornes pour cette vitesse d'altération des premiers instants, déterminées à partir des épaisseurs d'altération minimales et maximales dans les expériences avec une feuille de fer. Ces deux vitesses vont permettre d'apprécier où se situe l'altération des laitiers de Glinet par rapport à ces deux bornes. A titre de comparaison, nous allons aussi considérer la vitesse sans ajout de fer au cœur d'une fissure pour estimer l'altération qu'il y aurait eu en l'absence de fer. Le principe de cette démarche est schématisé sur la Figure 135.



**Figure 135 : Démarche adoptée pour estimer l'évolution des cinétiques d'altération du verre archéologique**

Sur la figure, deux cas hypothétiques sont envisagés. Le cas n°1 (en rouge) montre un scénario où les épaisseurs mesurées sur les objets archéologiques sont toutes proches de la borne supérieure des épaisseurs estimées selon une vitesse maximale en présence de fer. Cela indiquerait alors que l'impact sur les cinétiques d'altération à long terme, lié à la présence de fer, est important et ne semble pas s'atténuer beaucoup dans le temps. Au contraire, dans le cas n°2 (en orange), les épaisseurs mesurées sur les fissures archéologiques sont inférieures à l'épaisseur extrapolée à partir des vitesses sur le court terme en l'absence de fer. La vitesse d'altération du verre diminue très fortement au cours du temps ; l'influence du fer ne se poursuit pas tout au long de l'altération.

Les épaisseurs d'altération sur le long terme vont être estimées selon le principe suivant (cf. Figure 136).



**Figure 136 : Principe utilisé pour déterminer l'épaisseur théorique d'altération sur le long terme**

- D'après les mesures d'épaisseurs dans les expériences intégrales et les durées d'altération, une vitesse moyenne d'altération sur les premiers mois et à la température  $T_0$  (50°C) est déduite que l'on nomme  $V_{init}$ .

Pour les fissures modèles avec une feuille de fer, seule l'expérience à 7 mois est exploitable. Les épaisseurs minimales mesurées au centre de la fissure sont de l'ordre de 250 nm ce qui correspond à une vitesse de  $0,002 \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$  et les épaisseurs maximales à 1500 nm soit une vitesse  $0,01 \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$  (ce qui correspond à la valeur de  $V_0$  déterminée par les tests en Soxhlet dérivé). Dans le cas des fissures modèles sans ajout de fer, la vitesse déduite des épaisseurs au cœur de la fissure est  $0,0006 \text{ g.m}^2.\text{j}^{-1}$  pour les deux échéances. Il s'agit peut-être de la vitesse résiduelle après la chute de vitesse.

- Une vitesse d'altération  $V$  à la température du sol ( $T_1$ ) est calculée à partir d'une loi d'Arrhenius décrite ci-dessous.

$$V(T_1) = V_{init}(T_0) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (39)$$

Avec  $E_a$  l'énergie d'activation et  $R$  la constante des gaz parfaits

- Cette vitesse permet d'estimer l'épaisseur d'altération pour la durée d'enfouissement des laitiers, à la température du sol

Pour déduire les épaisseurs ( $e$ ) à partir des vitesses d'altération ( $V$ ) et vice versa, une densité du verre de 2,45 est utilisée ainsi qu'un coefficient ( $f$ ) de 0,70 qui tient compte de la proportion de la matrice (seule phase à être altérée) par rapport aux sphérules.

$$V = \frac{e \times f \times d}{t} \quad (40)$$

Avec  $t$  la durée d'altération

Les calculs décrits précédemment sont assortis d'un certain nombre d'incertitudes notamment sur des paramètres tel que l'énergie d'activation, la température du sol ou la durée d'enfouissement. Dans chaque cas, une estimation de la limite haute et basse va permettre d'encadrer les résultats.

L'énergie d'activation n'a pas pu être déduite des expériences de lixiviation en eau pure (cf. partie IV) mais, étant donné que ce type de verre contient beaucoup de silice, on peut penser qu'elle est assez élevée. Dans ces calculs, on considérera  $75 \text{ kJ/mol} < E_a < 85 \text{ kJ/mol}$ . Elle est par exemple de  $76 \text{ kJ/mol}$  pour les verres nucléaires.

A 1 ou 2 mètres de profondeur, les laitiers ont probablement subi peu de variations de température tout au long des saisons. La température du sol sera ainsi estimée entre  $10$  et  $15^\circ\text{C}$ <sup>2</sup>. D'après les textes historiques et la localisation des laitiers, la durée d'enfouissement est évaluée à  $400 \pm 50$  ans (cf. II.B.1).

	Borne minimale	Borne maximale
<b>Energie d'activation (kJ/mol)</b>	75	85
<b>Température du sol (°C)</b>	10	15
<b>Durée d'altération (ans)</b>	350	450
<b>Vitesse minimale d'altération à 50°C en présence de fer (g/m<sup>2</sup>/j)</b>	0,002	
<b>Vitesse maximale d'altération à 50°C en présence de fer (g/m<sup>2</sup>/j)</b>	0,01	
<b>Vitesse d'altération à 50°C sans ajout de fer (g/m<sup>2</sup>/j)</b>	0,0006	

**Tableau 14 : Tableau récapitulatif des valeurs utilisées pour les différents paramètres du calcul des épaisseurs d'altération extrapolées sur le long terme**

Des épaisseurs d'altération ont été calculées pour les différentes vitesses d'altération envisagées, en prenant, dans chaque cas, les limites basses des différents paramètres ( $E_a$ ,

<sup>2</sup> Selon les sites : <http://www.geothermie-perspectives.fr>, [http://www.leforum-pointp.fr/spip/IMG/pdf/Rehau\\_Le\\_puits\\_Canadien.pdf](http://www.leforum-pointp.fr/spip/IMG/pdf/Rehau_Le_puits_Canadien.pdf); [http://fr.ekopedia.org/Image:Temp%C3%A9rature\\_moy\\_sol.jpg](http://fr.ekopedia.org/Image:Temp%C3%A9rature_moy_sol.jpg).

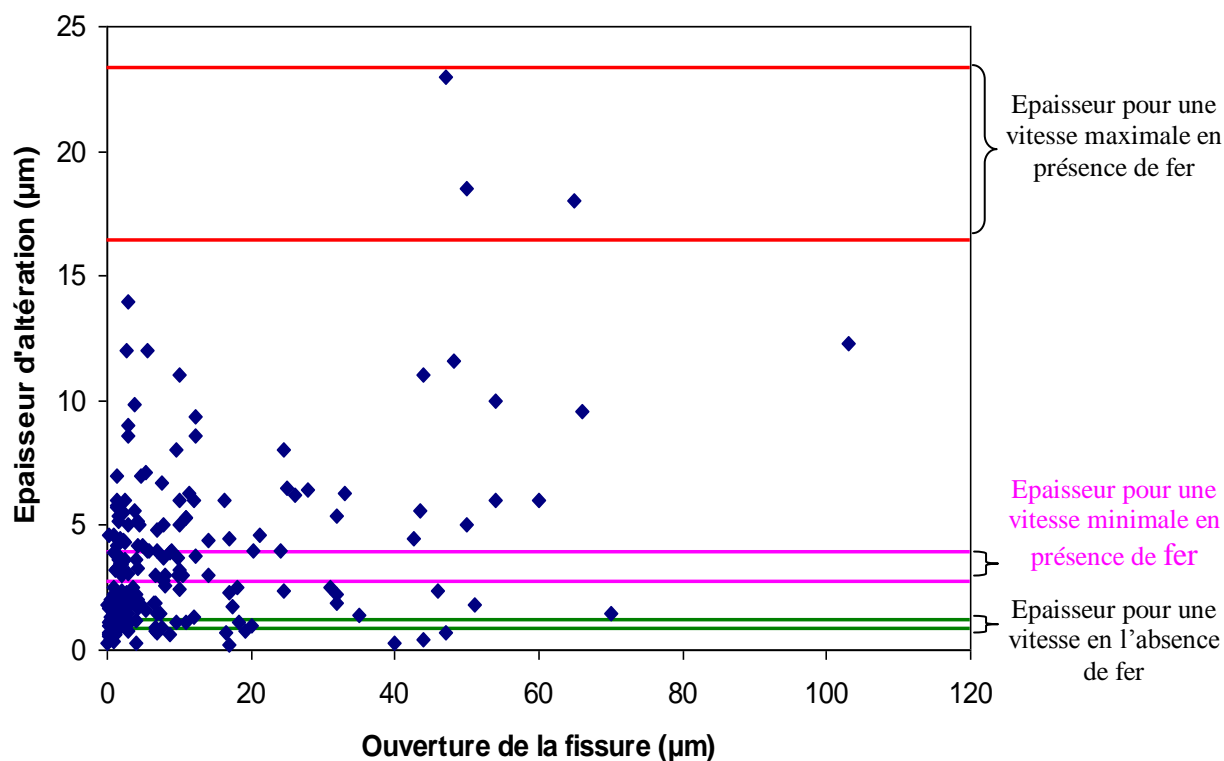
température, durée d'altération) puis les limites hautes. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

	Épaisseur d'altération calculée (µm)	
	Borne minimale	Borne maximale
<b>Dans le cas d'une vitesse minimale d'altération à 50°C en présence de fer</b>	3	4
<b>Dans le cas d'une vitesse maximale d'altération à 50°C en présence de fer</b>	16	23
<b>Dans le cas d'une vitesse d'altération à 50°C sans ajout de fer</b>	0,8	1,2

**Tableau 15 : Valeurs des épaisseurs calculées pour les différentes vitesses d'altération**

Ces extrapolations suggèrent qu'un verre qui se serait altéré, en l'absence de fer, pendant environ 400 ans et dans le même régime d'altération que dans les premiers mois des expériences intégrales présenterait des épaisseurs d'altération dans les fissures de l'ordre d'un micromètre. Dans le cas des fissures avec fer, si on considère une altération, pendant environ 400 ans, selon la vitesse maximale déterminée sur les premiers mois, l'intervalle des épaisseurs s'étendrait de 16 à 23 µm tandis qu'avec la vitesse minimale, les épaisseurs seraient comprises entre 3 et 4 µm environ.

Reportons à présent ces valeurs d'épaisseurs extrapolées sur le graphique présentant toutes les épaisseurs mesurées sur les fissures des laitiers archéologiques en fonction de leur ouverture initiale.



**Figure 137 : Épaisseurs d'altération mesurées sur les objets archéologiques en fonction de l'ouverture des fissures comparées aux épaisseurs extrapolées à partir des expériences à court terme**

Il apparaît clairement que les fissures présentant des épaisseurs d'altération du même ordre de grandeur que les bornes maximales extrapolées en présence de fer sont minoritaires. De plus, ces fissures sont toujours localisées en bordure de laitiers et débouchent sur l'extérieur. On peut donc certainement expliquer ces cas particuliers associés à une forte altération (proche d'un régime en  $V_0$ ) par un renouvellement de l'eau plutôt que par un effet du fer. Les épaisseurs d'altération au cœur des laitiers sont significativement plus faibles que les extrapolations en présence de fer. Celle-ci ne semble donc pas permettre de maintenir une vitesse maximale d'altération sur le long terme au sein des blocs de verre.

La grande majorité (60%) des épaisseurs d'altération mesurées sont supérieures à celles extrapolées à partir des mesures sur les fissures modèles en l'absence de fer. Malgré les imprécisions de la méthode, il semble donc que la présence de fer ait un effet perceptible sur les vitesses d'altération.

Une partie des épaisseurs mesurées est en dessous de la borne inférieure correspondant à la vitesse minimale obtenue à l'aide des expériences avec fer. Même en tenant compte des



variations locales des expériences à court terme, l'influence du fer sur les vitesses d'altération semble donc faiblir au cours du temps.

L'impact du fer est cependant difficile à évaluer. Comme nous l'avons suggéré précédemment, les variations d'épaisseurs au cœur des laitiers sont sûrement liées à la combinaison de différents facteurs tels le couplage entre la chimie et le transport ou les effets locaux de la proximité des sources de fer. Pour apprécier l'importance de chacun de ces paramètres sur l'altération du verre, la modélisation géochimique est nécessaire. Il conviendrait cependant, pour parvenir à une représentation fidèle du système, de maîtriser un certain nombre de paramètres tels que les cinétiques d'altération du verre et les constantes thermodynamiques liées aux phases qui précipitent telles que les ferrosilicates.

**Seuls les bords des laitiers semblent être altérés selon une vitesse proche de  $V_0$ , certainement en raison du renouvellement de l'eau. Au cœur des laitiers, une chute de vitesse se produit ; la présence de fer ne permet donc pas le maintien d'une vitesse d'altération maximale tout au long de l'enfouissement. Une influence du fer sur les vitesses d'altération au cœur des laitiers est toutefois visible mais celle-ci ne peut actuellement pas être estimée.**

## C. Du laitier archéologique au verre nucléaire

L'étude de l'altération des laitiers de Glinet représente une source intéressante d'informations au sujet de l'influence à long terme du fer sur les mécanismes ainsi que sur les cinétiques de dissolution de ce verre. En revanche, la transposition aux verres nucléaires des résultats obtenus pour ces verres archéologiques ne peut être faite de manière directe. En effet, le verre archéologique présente des caractéristiques chimiques ou microstructurales qui sont différentes du verre nucléaire et qui peuvent induire des processus d'ampleur différente, bien que vraisemblablement de même nature, par rapport aux verres nucléaires. Il convient donc, avant d'examiner les informations spécifiques délivrées par les matériaux altérés sur des durées multiséculaires, et non atteignable par d'autres approches de passer en revue les différences entre les deux systèmes (archéologique et nucléaire).

### 1. Différences entre systèmes archéologique et nucléaire

Comme nous l'avons vu, le verre archéologique étudié ici présente une particularité forte : celle d'être démixté. Il semble cependant que cette microstructure particulière ne représente pas un problème majeur et n'influence pas de manière remarquable l'altération globale. En effet, les sphérules semblent peu s'altérer et le verre se comporte comme s'il n'était constitué que d'une seule phase. En fait, cette démixtion constitue même un avantage pour l'étude physico-chimique de l'altération en marquant de manière claire les surfaces originelles du verre sain.

La composition chimique du système archéologique (contenant majoritairement du calcium en plus du silicium et de l'oxygène) est assez différente du système nucléaire. Il en résulte des variations de propriétés entre les deux matériaux.

Certaines, telles que la vitesse d'altération initiale sont différentes entre verre nucléaire et verre archéologique. La vitesse initiale de dissolution en eau pure et à 50°C du verre archéologique est environ un ordre de grandeur plus faible que celle du verre nucléaire SON68. De plus, une chute de vitesse se produit rapidement : le verre semble donc s'altérer très lentement. Ces différences de vitesses, sont dues à une différence de composition chimique qui pourrait soit impliquer une différence de mécanismes, soit une différence de synergie entre des mécanismes qui resteraient cependant les mêmes entre les deux verres (dissolution du verre, formation d'une couche de gel et dissolution de cette dernière).

Il conviendra de préciser certains points pour trancher cette question, notamment avant de modéliser l'altération du verre archéologique avec le modèle GRAAL développé pour les verres nucléaires. Ainsi, par exemple, pour les tests en eau pure sur le verre archéologique, on peut s'interroger sur le fait que la couche de verre altérée n'a pu être identifiée clairement : est-ce dû à un arrachement lors de la préparation des échantillons ou à un mécanisme de dissolution puis de recondensation de certains éléments du verre ? Si cette dernière hypothèse était avérée, il s'agirait alors de processus très différents de ce qui a pu être observé pour les verres nucléaires. En outre, des changements de mécanismes d'altération sont observés dès 100°C pour le verre archéologique ce qui n'est pas le cas pour le verre nucléaire. Il est donc nécessaire d'étudier l'altération de ce verre en température pour préciser la gamme où des mécanismes communs aux deux verres se produisent.

Après avoir validé le fait que les mécanismes d'altération sont du même type pour les deux verres, une modélisation en utilisant les formalismes existants pour les verres nucléaires pourrait être testée sur les matériaux archéologiques. Il faudrait alors collecter un certain nombre de données cinétiques sur le comportement du verre archéologique notamment sur l'influence de certains paramètres tel que le pH. La porosité de ce gel et son évolution devrait également être étudiées.

Une modélisation précise de ce système complexe est donc un véritable défi qui nécessite un travail important mais qui permettrait de valider les hypothèses de mécanismes et de transposer ces résultats aux verres nucléaires.

## **2. Apport de l'étude des laitiers archéologiques à celle des verres nucléaires**

Les différences entre les systèmes archéologique et nucléaire relevées dans le paragraphe précédent ne permettent pas une transposition directe des observations de l'un à l'autre de ces systèmes. Cependant l'étude des laitiers archéologiques de Glinet, de par le fait qu'elle permet d'étudier des verres altérés sur des durées inatteignables en laboratoire en présence de fer permet de mettre en évidence des phénomènes également susceptibles de se produire pour les verres nucléaires, en particulier sur la longue durée.

Ainsi, un des apports importants de ce travail est d'avoir mis en évidence, en présence de fer dans le système, la formation des ferrosilicates, phase secondaire qui semble jouer le rôle d'une pompe à silicium. Lorsque cette phase précipite, l'altération du verre est plus forte et cet effet se prolonge dans le temps.

Certaines phases comme les zéolites, parfois observées lors de l'altération des verres nucléaires en l'absence de fer peuvent précipiter après une certaine durée d'altération. Elles ont été identifiées comme pouvant être à l'origine de la reprise d'un régime de forte altération. A la différence des zéolites, les silicates de fer pourraient se former dès le début de l'altération si les concentrations en fer le permettent et maintenir ce régime tout au long de l'altération.

La caractérisation des laitiers archéologiques indique que d'autres phases à base de fer comme la sidérite peuvent entrer en compétition avec ces ferrosilicates même si, la formation de ces derniers paraît prédominer lorsque le verre s'altère. Il faut aussi noter que cette phase ne semble pas apparaître dans un milieu oxydant. Le redox du milieu est donc un paramètre important à considérer.

En plus de la précipitation des silicates de fer, un autre mécanisme à l'origine d'une accélération de l'altération a pu être constaté. Dans les expériences intégrales avec ajout de sidérite, il semble qu'un phénomène de sorption du silicium sur ces produits de corrosion se produise et soit la cause d'une vitesse d'altération plus élevée que pour une fissure seule. L'impact de la sorption sur la cinétique d'altération semble cependant moins important que celui de formation de ferrosilicate. En effet, la capacité de sorption de la sidérite étant limitée, ce phénomène s'atténue dans le temps. Au bout de 7 mois, un ralentissement des vitesses d'altération du verre est déjà perceptible en présence de la seule sidérite.

De précédentes études (McVay et Buckwalter, 83 ; Grambow, 87a) ont déjà décrit ces deux mécanismes (sorption du silicium et précipitation de silicates de fer) comme étant à l'origine de l'accélération des cinétiques d'altération des verres nucléaires en présence de fer. Ainsi, dans les premiers temps de l'altération, l'influence du fer se traduirait par des mécanismes similaires pour les laitiers de Glinet et les verres nucléaires. De plus, McVay et Buckwalter (83) ont prouvé qu'aux premiers stades la présence de fer a beaucoup plus d'influence sur l'altération du verre que la composition initiale des solutions d'altération. La comparaison des verres archéologiques de Glinet et du verre nucléaire est donc pertinente même si les compositions des solutions d'altération ne sont pas rigoureusement identiques.

Des travaux récemment menés par Rebiscoul et al. (rapport interne CEA), où du verre SON68 a été altéré à 50°C pendant 600 jours en présence de magnétite ou de fer métallique, présentent certaines similarités avec les études menées dans cette thèse.

En présence de magnétite, ceux-ci ont pu mettre en évidence un phénomène de sorption du silicium similaire à celui constaté pour les fissures modèles avec sidérite dans cette étude. Ces résultats concordent avec les études menées par Philippini (06) qui a montré que les deux

phases, magnétite et sidérite, sont en mesure de sorber du silicium avec des capacités comparables  $(19 \pm 14) \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{Si}} \text{ g}^{-1}_{\text{magnétite}}$ ,  $(20 \pm 8) \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{Si}} \text{ g}^{-1}_{\text{sidérite}}$ . Il n'est donc pas surprenant d'observer ce phénomène dans les expériences menées sur les deux systèmes, archéologique et nucléaire.

La caractérisation d'un microconteneur contenant du verre nucléaire altéré dans un bloc d'argile (De Combarieu et al., 11) montre que, dans les conditions de stockage des déchets nucléaires, ces deux types de produits de corrosion sont susceptibles d'apparaître. La similarité des mécanismes observés semble indiquer que la nature des produits de corrosion n'est pas déterminante dans le processus d'altération du verre par la sorption du silicium sur les produits de corrosion formés.

Selon les conclusions de l'étude de Rebiscoul et al. (rapport interne CEA), la sorption du silicium est limitée par le transport et seules les expériences où verre et magnétite sont sous forme d'un mélange de poudre conduisent à une augmentation de l'altération globale du verre. Dans ce cas, le verre est d'autant plus altéré que la surface et/ou la quantité de magnétite est importante. Au contraire, si le verre et la magnétite forment deux couches juxtaposées, seule la première couche des grains de verre directement en contact avec la magnétite est plus fortement altérée. Dans les expériences intégrales menées ici avec le réplica des laitiers de Glinet, toute la surface du verre est en contact avec de la sidérite ce qui explique qu'une altération globale du verre est constatée.

En présence de fer métallique, il semble qu'un mécanisme différent intervient, observé aussi bien lors des expériences d'altération effectuées sur le verre nucléaire (Rebiscoul et al., rapport interne) que sur le verre de Glinet. Dans ces deux expérimentations, des silicates ferreux précipitent à la surface du verre. Pour le verre de Glinet, ceux-ci sont amorphes et constitués uniquement de fer, de silicium et d'oxygène tandis que pour le verre nucléaire, ces silicates semblent cristallisés et contiennent aussi du magnésium. La nature de ces silicates est donc différente mais les conséquences sur la cinétique d'altération sont similaires. Dans les deux cas, une accélération de l'altération du verre est remarquée lorsqu'il y a formation de ces silicates de fer.

Cependant cet effet est toujours très local. Pour le verre nucléaire, seuls les grains proches du fer sont affectés quant au verre de Glinet, on a pu voir que l'altération dans les fissures modèles avec fer était moindre dès que la feuille de fer n'était plus en contact avec le verre. Comme pour la sorption du silicium, le transport limite aussi ce mécanisme. Ceci conforte l'hypothèse qu'une forte concentration en fer en solution est nécessaire pour amorcer la

formation des ferrosilicates, teneur qui n'est atteinte qu'à proximité de la source de fer pour ces expériences en laboratoire.

Sur le long terme, la caractérisation des laitiers indique que ce seuil est atteint dans toutes les fissures puisque les ferrosilicates sont présents dans l'intégralité du bloc quelle que soit leur distance à une source de fer. Ainsi, si la présence de fer métallique ne semble que modérément contribuer à l'altération globale dans un premier temps (pour les expériences de Rebiscoul et al., rapport interne CEA), l'analyse des laitiers archéologiques laisse penser que cet effet n'est pas à négliger car il persiste dans le temps, et si les sources en fer sont suffisantes, il va même s'étendre à l'intégralité de la surface du verre.

La précipitation des ferrosilicates apparaît ainsi comme un mécanisme majeur dans l'altération du verre sur le long terme et qui permet de relativiser l'importance de la sorption du silicium sur les produits de corrosion. En effet, dans tous les cas où le verre est en présence de fer que ce soit à court terme dans les expériences intégrales menées en laboratoire (avec le verre de Glinet ou le SON68) ou à long terme sur les faciès archéologiques aucune sorption du silicium n'a pu être constatée sur les produits de corrosion formés pendant l'altération. Ceci peut sûrement s'expliquer par le fait que la sorption du silicium est un phénomène physique dont l'importance dépend de la surface spécifique des produits de corrosion. Or, dans les expériences en présence de produits de corrosion du fer, ceux-ci sont introduits sous forme de poudre avec une surface spécifique certainement beaucoup plus développée que celle de la couche de produits de corrosion formée in situ par la corrosion de fer métallique, exacerbant ainsi l'effet de sorption du silicium. En outre, les mécanismes de précipitation de silicates de fer et de sorption du silicium consomment tous les deux du silicium et sont donc en compétition. En présence de fer métallique, la précipitation des silicates de fer semble prédominer.

Enfin, le fer pourrait avoir un troisième effet, cette fois-ci sur la structure du gel. Pour les deux verres altérés en présence de fer métallique, la couche de verre altéré contient du fer au moins dans la partie externe de cette couche. Il est difficile de découpler l'effet de la présence des ferrosilicates d'un potentiel effet dû à la présence de fer sur la structure du gel car les deux se produiraient en même temps. Cependant, dans le cadre des expériences d'altération du verre nucléaire enfoui sur le site de Glinet effectuées dans cette thèse, aucun silicate de fer n'a été observé (les cinétiques des réactions sont plus lentes à la température du sol) pourtant l'altération du verre a été maintenue en régime de vitesse initiale après un an et demi d'enfouissement. Le fer, par son interaction avec la structure du gel, aurait donc aussi comme conséquence de diminuer le caractère protecteur du gel. Cela pourrait en partie s'expliquer par

le fait que cette rétention du fer s'accompagne toujours d'une baisse des teneurs en silicium du gel. Or, selon l'étude de Ribet et al. (01) sur l'interdépendance entre coefficient de diffusion et facteur de rétention du silicium dans le gel pour les verres nucléaires, un gel est d'autant plus protecteur qu'il retient du silicium.

Ces quelques aspects montrent clairement l'intérêt de l'étude de systèmes archéologiques, même s'ils ne sont rigoureusement identiques à ceux dont on désire prédire le comportement sur les siècles à venir.

# Conclusion





## Conclusion

Cette étude s'inscrit dans le cadre des travaux menés pour gérer les déchets radioactifs à vie longue et plus particulièrement pour évaluer la durée de vie des verres nucléaires destinés au stockage géologique profond.

L'objectif de cette thèse était de comprendre l'influence à long terme du fer sur les mécanismes et les cinétiques d'altération du verre. Le fer est en effet l'élément majoritaire à proximité des colis de verre dans le concept actuel prévu pour les déchets HAVL. Pour répondre à cette problématique, cette thèse a été construite sur deux études : la première porte sur un laitier archéologique dont la caractérisation apporte des informations sur des durées d'altération longues et la seconde sur un matériau de synthèse, représentatif de l'objet archéologique et permettant la mise en évidence des mécanismes réactionnels. Les analogues étudiés sont des laitiers, résidus vitreux résultant de la fabrication de la fonte dans les hauts-fourneaux, enfouis durant 400 ans environ. Ils ont été choisis à la fois pour les caractéristiques propres du matériau (blocs partiellement vitreux et fracturés) et pour les conditions d'altération (milieu saturé en eau, anoxique, riche en fer et a priori stable sur la durée de l'altération).

La caractérisation des objets archéologiques regroupe des résultats sur le réseau de fissures, le verre sain et les faciès d'altération observés dans les fissures. Le réseau de fissures apparaît complexe, sans distribution particulière. Il est largement comblé par des produits de l'altération. Cependant, les expériences de marquage par de l'eau deutérée ont révélé que l'eau pouvait circuler malgré ce phénomène de colmatage, certainement dans les porosités de ces produits. Il est donc raisonnable de penser que les processus d'altération ont duré tout le temps d'enfouissement des laitiers.

Dans tous les laitiers étudiés, le verre sain analysé est un silicate de calcium, riche en aluminium et en fer et qui présente la microstructure d'un verre démixté. Ce verre est donc composé de deux phases : une phase de sphérules, riches en silice et dispersées dans une matrice qui comporte la plupart des éléments modificateurs de réseau.

Au sein des fissures, le faciès d'altération, caractérisé par des techniques d'analyses allant de l'échelle macroscopique à celle nanométrique, présente une distribution générale assez similaire dans la plupart des fissures (du centre de la fissure au verre sain) : une région centrale de produits de corrosion est entourée d'une zone intermédiaire de ferrosilicates, elle-même en contact avec une couche de verre altéré. La zone de produits de corrosion du fer est

essentiellement constituée de carbonates de fer (sidérite et chukanovite), caractéristiques d'une altération du fer en milieu anoxique et pour un pH légèrement alcalin. La zone intermédiaire est une phase amorphe à base d'oxyde de silicium et de fer majoritairement au degré d'oxydation +II ce qui suggère donc une phase de ferrosilicates. Dans cette région, au niveau de l'interface avec le verre altéré, des fibres de carbonates de fer se sont développées localement. Enfin, la dernière zone est une couche de verre altéré où la matrice englobante est principalement impactée. Cette zone présente des variations importantes de composition qui peuvent être classées en deux faciès majeurs. Le premier comporte une seule zone d'altération caractérisée par la présence de silicium, d'aluminium et de fer et une quasi-absence de calcium. Du fer semble donc avoir pénétré dans cette zone et une partie du silicium semble aussi avoir été évacuée. Dans le second faciès, la principale différence est la présence d'une couche supplémentaire, dépourvue de fer, à l'interface avec le verre altéré. Les épaisseurs de ces différentes zones peuvent beaucoup varier au sein du même échantillon et aucune corrélation n'a pu être établie avec des paramètres physico-chimiques comme par exemple la dimension initiale de l'ouverture de la fissure. Enfin, des analyses par STXM (Scanning Transmission X-ray Microscope) ont révélé que le fer est certainement dans le même environnement structural dans la phase de ferrosilicates et dans le verre altéré, et ce, pour les deux types de faciès. Dans le cas du second type de faciès, une différence est tout de même observée : un front plus oxydé est présent entre les deux couches de verre altéré.

L'étude de l'altération d'un matériau de synthèse similaire aux objets archéologiques a montré que ce type de verre a un comportement en température difficilement prévisible. Contrairement à ce qui est couramment pratiqué sur les verres nucléaires, il n'a pas été possible, dans le cas présent, d'augmenter la température pour accélérer les vitesses d'altération sans modifier les mécanismes. Toutefois, une vitesse initiale d'altération a pu être déterminée à basses températures avec une incertitude raisonnable (30 et 50°C). Les raisons du comportement atypique de ce verre en température n'ont pas été approfondies.

A partir du verre de synthèse, trois types d'expériences simulant des fissures (seules, en présence de sidérite ou en présence de fer métallique), altérées en conditions réalistes (eau de site synthétique, milieu anoxique) ont permis d'appréhender l'influence du fer sur le court terme. En l'absence de fer, le verre semble se dissoudre et former une phase amorphe qui semble pouvoir se disperser facilement dans le milieu. En présence de sidérite, un constat assez similaire peut être fait à la différence que la phase amorphe n'est pas observée et que du silicium est détecté dans la sidérite. Les épaisseurs de verre altéré sont plus importantes que

dans l'expérience témoin mais la vitesse d'altération du verre semble diminuer dans le temps. Enfin, en présence de fer métal, un faciès proche de ceux observés sur les objets archéologiques est identifié : un gel aluminosilicaté est maintenu en place, cette structure poreuse contient du fer ; une zone de produits de corrosion de type carbonate et une phase de ferrosilicates sont également observées. Les épaisseurs d'altération sont très variables mais localement, les épaisseurs correspondent à une altération en vitesse initiale.

L'ensemble de ces résultats a été interprété du point de vue des mécanismes et des cinétiques d'altération du verre en présence de fer.

A partir des faciès d'altération observés dans les milieux riches en fer (sur les objets archéologiques et sur les fissures modèles avec fer métallique), un processus d'altération des laitiers archéologiques faisant intervenir quatre mécanismes principaux (précipitation de carbonates de fer, interdiffusion, hydrolyse, précipitation de ferrosilicates) est proposé. Une fois les laitiers enfouis dans le sol, l'eau circule dans le réseau de fissures formé lors du refroidissement des blocs. Rapidement, une précipitation conjointe de sidérite et de calcite se produit et semble par la suite évoluer en une phase mixte de sidérite calcifiée. Parallèlement, le verre est altéré par un mécanisme d'interdiffusion (relâchement préférentiel des cations les moins liés au réseau silicaté) qui aboutit à la formation d'une structure résiduelle poreuse et hydratée. Un autre mécanisme affecte le verre : il s'agit des réactions d'hydrolyse qui libèrent du silicium en solution. La présence de silicium et de fer permettent la précipitation d'une phase de ferrosilicates contre les parois de la fissure. Au fur et à mesure que le verre s'altère, un gel d'altération se forme et la phase de ferrosilicate a tendance à précipiter dans les porosités de ce gel. Cette progression des ferrosilicates peut s'arrêter de façon brutale si les conditions (qui peuvent être très locales) ne permettent plus la précipitation de cette phase.

Ces mécanismes se produisent certainement en grande partie de façon simultanée et semblent être contrôlés par des paramètres propres à chaque mécanisme.

Les expériences conduites sur le court terme indiquent que le processus d'altération du verre est différent en l'absence de fer. En effet, le verre seul semble se dissoudre sans qu'un gel puisse être maintenu en place. Dans les expériences avec fer métallique, on peut expliquer le maintien du gel comme une conséquence de la précipitation des ferrosilicates qui renforceraient sa structure. Les phénomènes observés diffèrent si le fer est introduit sous forme de sidérite : un phénomène de sorption du silicium semble être privilégié empêchant la formation d'un gel d'altération. La sidérite semble donc être peu réactive par rapport au fer métallique.

La précipitation des ferrosilicates et la sorption du silicium ont tout deux un impact sur la vitesse d'altération du verre sur le court terme. Cependant, l'ampleur de ces processus est assez différente. L'effet de la sorption semble transitoire, puisqu'il est mis en évidence une inflexion de la vitesse d'altération du verre avant 7 mois. Au contraire, la formation des ferrosilicates semble avoir un effet plus important car il est observé le maintien de l'altération du verre à sa vitesse maximale pendant 7 mois. Toutefois cet effet est très local et semble par exemple dépendre de la proximité d'une source de fer.

A partir de ces données sur le court terme, des extrapolations basées sur des hypothèses simples ont permis de montrer que la présence de fer dans les laitiers avait eu un effet non négligeable sur les cinétiques d'altération à long terme : les épaisseurs d'altération observées sur les laitiers sont en grande majorité supérieures à celles attendues en considérant la vitesse d'altération des expériences sans fer.

Cependant, il ne semble pas que le verre se soit maintenu dans un régime de vitesse initiale d'altération dans l'ensemble des laitiers durant toute la période d'enfouissement ; il semble donc qu'une chute de vitesse s'est produite au cours du temps. Comme l'altération n'est pas uniforme dans toutes les fissures, il est difficile d'évaluer l'impact réel de la présence de fer. Ces variations pourraient indiquer que l'altération est aussi influencée par d'autres paramètres comme le transport dans le réseau de fissures.

Pour évaluer précisément l'influence du fer sur l'altération du verre, un travail de modélisation de l'altération du verre au sein de fissures serait nécessaire. Celui-ci permettrait de prendre en compte l'influence des différents paramètres. Mais sa mise en place nécessite de connaître de nombreuses données à la fois sur les phases qui précipitent (comme les ferrosilicates) et sur le verre des laitiers.

Or, ce verre présente certaines particularités qui impliquent de mener une étude beaucoup plus approfondie pour pouvoir modéliser son comportement. Par exemple, les mécanismes d'altération de ce type de verre semblent fortement dépendre de la température. Ce point doit donc être particulièrement étudié. La compréhension du comportement de ce verre et l'acquisition de paramètres cinétiques est aussi confronté à des problèmes expérimentaux. La microstructure spécifique de ce verre est peut être à l'origine d'une fracturation importante qui impose de mettre en place une méthodologie plus adaptée.

Le comportement du verre présent dans les laitiers de Glinet présente donc des différences significatives par rapport aux verres nucléaires. Il faut donc être prudent dans la transposition des conclusions de cette thèse.

Cependant, des enseignements importants peuvent être tirés de cette étude. Celle-ci a en effet montré que des mécanismes spécifiques à la présence de fer se produisaient : la sorption du silicium et la précipitation des ferrosilicates. Or ces deux phénomènes ont déjà été observés pour des expériences d'altération de verres nucléaires en présence de fer métallique et d'oxydes de fer. Des mécanismes similaires à ceux observés sur les analogues archéologiques sont donc tout à fait probables pour les verres nucléaires.

Dans cette étude, la sorption de silicium sur les produits de corrosion ne semble pas être un phénomène majeur. La sorption est observée uniquement dans les expériences en présence de sidérite et elle s'atténue dans le temps sur des échéances courtes. En présence de fer métallique, aucune évidence de ce phénomène n'est visible, que ce soit sur les expériences en laboratoire sur des durées courtes ou sur les objets archéologiques altérés pendant de longues périodes; il paraît donc négligeable.

Au contraire, ce travail a révélé que la formation des ferrosilicates était certainement associée à des vitesses d'altération plus élevées. Même si le verre ne reste pas en régime d'altération initiale sur des périodes longues, l'effet de cette précipitation n'est pas négligeable. Les conséquences à long terme de la présence de fer semblent donc être importantes pour l'altération de ce verre.

Tous ces résultats soulignent l'importance de prendre en compte la formation de ferrosilicates dans la modélisation du comportement à long terme des verres nucléaires. En effet, on peut penser que la phase de ferrosilicate observée dans les expériences d'altération des verres nucléaires pourrait avoir des conséquences sur l'altération à long terme, comme dans le cas des laitiers de Glinet. Puisqu'une source importante de fer (provenant des conteneurs métalliques) serait disponible à proximité des colis de verre de haute activité dans le concept de stockage envisagé par l'ANDRA, la formation de cette phase, pourrait conduire, si la disponibilité du fer n'est pas limitée par le transport ou par la solubilité des phases formées lors de la corrosion avant l'arrivée de l'eau sur le verre, à diminuer la performance du verre par rapport à un milieu chimiquement inerte.

La modélisation peut permettre d'évaluer l'ampleur de l'impact de ce processus. Pour cela, il serait nécessaire de réaliser des études pour identifier cette phase de ferrosilicates et déterminer ses propriétés thermodynamiques. Il est en fait probable que plusieurs phases

puissent se former. Dans cette étude, elle est amorphe et semble n'apparaître que pour des conditions d'altération précises (milieu anoxique, grande concentration en fer...). Mais dans les travaux de Rebiscoul et al. (rapport interne CEA), les silicates de fer sont cristallisés et contiennent du magnésium. Ainsi plusieurs phases pourraient précipiter selon les conditions environnementales, ayant peut-être une influence différente sur l'altération du verre. Pour améliorer la robustesse des modèles prévisionnels permettant d'estimer la durée de vie des déchets vitrifiés, l'étude de ces phases semble donc être un point essentiel.

# **Bibliographie**





## Bibliographie

- Aagaard P., Helgeson H.C. (1982) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions: I. Theoretical Considerations. *American Journal of Science* **282**, 237-285.
- Abdelouas A. (1996) Etude de l'altération de verres rhyolitiques au contact de saumures naturelles (Bolivie). Application à l'étude du comportement à long terme du verre nucléaire R7T7. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. 192 p.
- Advocat T. (1991) Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7. Approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. 213 p.
- Andra (2005a). Dossier 2005 Synthèse Argile - Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse. Collection Les Rapports, Andra. 239 p.
- Andra (2005b). Dossier 2005 Argile. Tome Evolution phénoménologique du stockage géologique. Collection Les Rapports, Andra. 520 p.
- Andra (2005c). Dossier 2005 Argile. Tome Architecture et gestion du stockage géologique. Collection Les Rapports, Andra. 497 p.
- Angeli F., Boscarino D., Gin S., Della Mea G., Boizot B. and Petit J.C. (2001a) Influence of calcium on sodium aluminosilicate glass leaching behaviour. *Physics and Chemistry of Glasses* **42**, 279-286.
- Angeli F., Charpentier T., Gin S. and Petit J.C. (2001b) O-17 3Q-MAS NMR characterization of a sodium aluminoborosilicate glass and its alteration gel. *Chemical Physics Letters* **341**, 23-28.
- Angeli F., Gaillard M., Jollivet P. and Charpentier T. (2006) Influence of glass composition and alteration solution on leached silicate glass structure: A solid-state NMR investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 2577-2590.
- Arribet-Deroin D. (2001) Fondre le fer en gueuses au XVI<sup>e</sup> siècle: le haut fourneau de Glinet en pays de Bray (Normandie). Thèse de l'Université Panthéon-Sorbonne (Paris). 799 p.
- Barbana F., Bertoncello R., Milanese L., Sada C. (2004) Alteration and corrosion phenomena in Roman submerged glass fragments. *Journal of Non-Crystalline Solids* **337**, 136-141.
- Bart G., Zwicky H.U., Aerne E.T., Graber TH., Berg D.Z., Tokiwai M. (1987) Borosilicate Glass Corrosion in the Presence of Steel Corrosion Products. *Materials Research Society Symposium Proceeding* **84**, 459-70.
- Bataillon C., Musy C., Roy M. (2001) Corrosion des surconteneurs de déchets, cas d'un surconteneur en acier faiblement allié. *Journal de Physique IV France*, **11**, 267-274.
- Bénard, J., Oxydation des métaux, ed. Gauthier-Villars. Vol. Tome I. 1962, Paris.
- Bernard S., Benzerara K., Beyssac O., Menguy N., Guyot F., Brown G. E., Goffe' B. (2007) Exceptional preservation of fossil plant spores in high-pressure metamorphic rocks. *Earth and Planetary Science Letters* **262**, 257-272.
- Bertoncello R., Milanese L., Russo U., Pedron D., Guerriero P., Barison S. (2002) Chemistry of cultural glasses: the early medieval glasses of Monselice's hill (Padova, Italy). *Journal of Non- Crystalline Solids* **306**, 249-262.
- Bird G., Boon J., Stone T. (1986) Silica transport during steam injection into oil sands : 1. Dissolution and precipitation kinetics of quartz: New results and review of existing data. *Chemical Geology* **54**, 69-80.
- Blengino J.M., M. Keddam, J.P. Labbe. and L. Robbiola (1995) Physico-chemical characterization of corrosion layers formed on iron in a sodium carbonate-bicarbonate containing environment. *Corrosion Science* **37**, 621-643.
- Boksay Z., Bouquet G., Dobos S. (1967) Diffusion processes in the surface layer of glass. *Physics and Chemistry of Glasses* **8**, 140-144.
- Boksay Z., Bouquet G., Dobos S. (1968) The kinetics of the formation of leached layers on glass surfaces. *Physics and Chemistry of Glasses* **9**, 69-71.
- Bourcier W.L., Peiffer D.W., Knauss K.G., McKeegan K.D. and Smith D.K. (1990) A kinetic model for borosilicate glass dissolution based on the dissolution affinity of a surface alteration layer. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **176**, 209-216.

- Bradley J.P., Harvey R.P. and McSween H.Y. JR. (1996) Magnetite whiskers and platelets in the ALH84001 Martian meteorite: Evidence of vapor phase growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 5149-5155.
- Brandes J. A., Wirick S., Jacobsen C. (2010) Carbon K-edge spectra of carbonate minerals. *Journal of Synchrotron Radiation*, **17**, 676-682.
- Brawer S.A., White W.B. (1975) Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. I. The binary alkali silicates. *Journal of Chemical Physics* **63**, 2421-2432.
- Bridges J.C., Catling D.C., Saxton J.M., Swindle T.D., Lyon I.C., Grady Alteration M.M. (2001) Alteration Assemblages in Martian Meteorites: Implications for Near-Surface Processes. *Space science review*, **96**, 365-392.
- Budd S.M. (1961) The Mechanisms of chemical reaction between silicate glass and attacking agents: Part 1. Electrophilic and nucleophilic mechanisms of attack. *Physics and chemistry of glasses* **2**, 111-114.
- Bunker B.C. (1987) Waste glass leaching: chemistry and kinetics. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **84**, 493-506.
- Bunker B.C., Tallant D.R., Headley T.J., Turner G.L. and Kirpatrick R.J. (1988) The structure of leached sodium borosilicate glass. *Physics and Chemistry of Glasses* **29**, 106-121.
- Bunker B.C. (1994) Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **179**, 300-308.
- Burger P.V., Brearley A.J. (2004) Chondrule Glass Alteration in Type IIA Chondrules in the CR2 Chondrites EET 87770 and EET 92105: Insights into Elemental Exchange Between Chondrules and Matrices. *Lunar and Planetary Science XXXV*.
- Byers C.D., Ewing R.C., Jercinovic M.J. (1986) Experimental alteration of basalt glass applied to the alteration of nuclear waste glass. In: Clark D. E., White W. B., Machiels A. J., Advances in Ceramics, Nuclear Waste Management, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 733-744.
- Cailleteau C. (2008) Influence de la morphologie du gel sur la cinétique d'altération des verres borosilicatés : rôle du calcium et du zirconium, Thèse de l'Ecole Polytechnique, 220 p.
- Caurel J. (1990) Altération hydrothermale du verre R7T7. Cinétique de dissolution du verre à 150 et 250°C, rôle des phases néoformées. Thèse de l'Université de Poitiers. 71 p.
- Chave T., Frugier P., Ayral A., Gin S. (2007) Solid state diffusion during nuclear glass residual alteration in solution. *Journal of Nuclear Materials* **362**, 466-473.
- Cornell, R., Schwertmann U. (2003) The iron oxides - Structure, Properties, Occurrences and Uses. Wiley-VCH Verlag: Weinheim. 664 p.
- Cox G.A., Ford B.A. (1989) The corrosion of glass on the sea bed. *Journal of Materials Science* **24**, 3146-3153.
- Crank J. (1975) The mathematics of diffusion. Oxford university press (Second edition).
- Criscenti L.J., Kubicki J.D., Brantley S.L. (2006) Silicate Glass and Mineral Dissolution: Calculated Reaction Paths and Activation Energies for Hydrolysis of a Q3 Si by H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> Using Ab Initio Methods. *Journal of Physical Chemistry A* **110**, 198-206.
- Crocombette J.P., Pollak M., Jollet F., Thomat N., Gautiersoyer M. (1995) X-ray-absorption spectroscopy at the Fe L(2,3) threshold in iron-oxides. *Physical Review B* **52**, 3143-3150.
- Crovisier J.L., Honnorez J., Eberhart J.P. (1987) Dissolution of basaltic glass in seawater: Mechanisms and rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 2977-2990.
- Crovisier J. L. (1989a) Dissolution du verre basaltique dans l'eau de mer et dans l'eau douce. Essai de modélisation. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Crovisier J.L., Atassi H., Daux V., Honnorez J., Petit J.C., Eberhart J.P. (1989b) A new insight into the nature of the leached layers formed on basaltic glasses in relation to the choice of constraints for long term modelling. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **127**, 41-56.
- Crovisier J. L., Advocat T., Petit J.C., Fritz B. (1989c) Alteration of basaltic glass in Iceland as a natural analogue for nuclear waste glasses: geochemical modelling with DISSOL. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **127**, 57-64.
- Crovisier J. L., Advocat T., and Dussossoy J. L. (2003) Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses). *Journal of Nuclear Materials* **321**, 91-109.

- Cunnane J.C., Bates J.K. (1993) High-level nuclear-waste borosilicate glass : a compendium of characteristics. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI* (ed. C.G. Interrante and R.T. Pabalan). *Materials Research Society Symposia Proceedings* **294**, 225-232.
- Dal Bianco B., Bertinello R., Milanese L., Barison S. (2004) Glasses on the seabed: surface study of chemical corrosion in sunken Roman glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **343**, 91-100.
- Daux V., Guy C., Advocat T., Crovisier J.L., Stille P. (1997) Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: role of aqueous silicon and aluminium. *Chemical Geology* **142**, 109-126.
- David D. (2002) Matériaux : analogues archéologiques et corrosion. Collection science et techniques, ed. ANDRA., Paris: BIO Intelligence Service. 75 p.
- De Combarieu G. (2007) Altération du verre de confinement de déchets type R7T7 en condition de stockage géologique. Thèse de l'Université Paris XI. 241 p.
- De Combarieu G., Schlegel M.L., Neff D., Foy E., Vantelon D., Barboux P., Gin S. (2011) Glass-iron-clay interactions in a radioactive waste geological disposal: An integrated laboratory-scale experiment. *Applied Geochemistry* **26**, 65-79.
- Delage F., Dussossoy J.L. (1991) R7T7 glass initial dissolution rate measurements using a high temperature Soxhlet device. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **212**, 41-47.
- Delage F. (1992) Etude de la fonction cinétique de dissolution d'un verre nucléaire. Thèse de l'Université Montpellier II. 178 p.
- Deruelle O. (1997) Etude in-situ de la couche d'altération de verres. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris. 186 p.
- Desautly A.-M. (2008) Apport des analyses chimiques multi technique à la compréhension du comportement des éléments traces dans les filières sidérurgiques anciennes. Application aux études de provenance et à la distinction des procédés. Le cas du Pays de Bray normand. Thèse de l'Université de Technologie de Belfort-Montbeliard/ Université de Besançon.
- Dessert C., Dupré B., Gaillardet J., François L. M., Allègre C.J. Basalt (2003) weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology* **202**, 257-273.
- Dickin A.P. (1981) Hydrothermal leaching of rhyolite glass in the environment has implications for nuclear waste disposal. *Nature* **294**, 342-347.
- Doremus R.H. (1975) Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface. *Journal of Non-Crystalline Solids* **19**, 137-144.
- Dove P.M., Nix C.J. (1997) The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 3329-3340.
- Dran J.C., Petit J.C., Trotignon L., Paccagnella A., Della Mea G. (1989) Hydration mechanisms of silicate glasses: discussion of the respective role of ion exchange and water permeation. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **127**, 25-32.
- Eberhart J.P. (1989) Analyse structurale et chimique des matériaux. Diffraction des rayons X, électrons et neutrons. Spectrométrie des rayons X, électrons et ions. Microscopie Electronique. Science Sup. DUNOD. 614 p.
- El Hajj H., Abdelouas A., Grambow B., Martin C., Dion M. (2010) Microbial corrosion of P235GH steel under geological conditions. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* **35**, 248-253.
- Erdős E., Altörfer H. (1976) Ein dem Malachit ähnliches basisches Eisenkarbonat als Korrosionsprodukt von Stahl. *Werkstoffe und Korrosion* **27**, 302-312.
- Eriksson G., Pelton A.D. (1993) Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Systems. *Metallurgical and Materials Transactions B* **24**, 807-816.
- Ewing R. C. (1979) Natural glasses: analogues for radioactive waste forms. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management* **1**, 57-68.
- Ewing R.C., Jercinovic M.J. (1987) Natural analogues: their application to the prediction of the longterm behaviour of nuclear waste forms. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **84**, 67-83.
- Ewing C.R. (1997) Natural glasses and the “verification” of the long-term durability of nuclear waste glasses: the role of natural analogues. *Méjannes-Le-Clap-FRANCE. CEA/VALRHO*, 589-600.
- Eyring L., 1935. The activated complex in chemical reactions. *Journal of Chemical Physics* **3**, 107-115.

- Fell, V., J. Williams (2004) Monitoring of archaeological and experimental iron at Fiskerton, England. In proceedings of the ICOM-CC Metal WG interim meeting, *METAL 04*. Canberra, Australia. 17-27.
- Ferrand K., Abdelouas A., Grambow B. (2006) Water diffusion in the simulated French nuclear waste glass SON 68 contacting silica rich solutions: Experimental and modelling. *Journal of Nuclear Materials* **355**, 54-67.
- Figuier L.-G. (1873) Les merveilles de l'industrie, ou description des principales industries modernes: Industries chimiques, le verre et le cristal, les poteries, les faïences et les porcelaines, le savon, les soudes et les potasses, le sel, le soufre et l'acide sulfurique. Furne, Jouvet et Cie, Paris.
- Friedman I., Smith R.L. (1960) A New Dating Method Using Obsidian: Part I, The Development of the Method. *American Antiquity* **25**, 476-522.
- Friedman I., Smith R.L., Long W.D. (1966) Hydration of natural glass and formation of perlite. *Geological Society of America Bulletin* **77**, 323-327.
- Frugier P. (1999) Influence des variations de composition des vitrifiats de REFIOM - Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères - sur leur comportement à long terme. Université de Montpellier 2. 318 p.
- Frugier P., Gin S., Lartigue J.E., Deloule E. (2006) SON 68 glass dissolution kinetics at high reaction progress: mechanisms accounting for the residual alteration rate. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **932**, 305-312.
- Frugier P., Bruguier F., Petit S., Chouchan J-L., Mestre J-P. (2007) Effet du fer sur l'altération du verre. *Rapport interne CEA*, 34 p.
- Frugier P., Gin S., Minet Y., Chave T., Bonin B., Godon N., Lartigue J.-E., Jollivet P., Ayrat A., DeWindt L., and Santarini G. (2008) SON68 Nuclear Glass Dissolution Kinetics: Current State of Knowledge and Basis of the New GRAAL Model. *Journal of Nuclear Materials* **380**, 8-21.
- Frugier P., Chave T., Gin S., and Lartigue J.-E. (2009) Application of the GRAAL Model to Leaching Experiments with SON68 Nuclear Glass in Initially Pure Water. *Journal of Nuclear Materials* **392**, 552-567.
- Furnes H. (1984) Chemical changes during progressive subaerial palagonitization of a subglacial olivine tholeiite hyaloclastite: a microprobe study. *Chemical Geology* **43**, 271-285.
- Furukawa T., Fox K.E., White W.B. (1981) Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses, *Journal of Chemical Physics* **75**, 3226-3237.
- Génin J.M., Refait P., Bourrie G., Abdelmoula M., Trolard F. (2001) Structure and stability of the Fe(II)-Fe(III) green rust "fougerite" mineral and its potential for reducing pollutants in soil solution. *Applied Geochemistry* **16**, 559-570.
- Gin S. (1994) Etude expérimentale de l'influence d'espèces aqueuses sur la cinétique de dissolution du verre nucléaire R7T7. Thèse de l'Université de Poitiers. 215 p.
- Gin S. (2001) Protective Effect of the Alteration Gel: A Key Mechanism in the Long-Term Behavior of Nuclear Waste Glass. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **663**, 207-215.
- Gin S., Ribet I., Couillard M. (2001) Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration: importance of gel formation conditions. *Journal of Nuclear Materials* **298**, 1-10.
- Gin S., Mestre J. P. (2001) SON 68 nuclear glass alteration kinetics between pH 7 and pH 11.5. *Journal of Nuclear Materials* **295**, 83-96.
- Gin S., Jégou C., Frugier P., Minet Y. (2008) Theoretical consideration on the application of the Aagaard-Helgeson rate law to the dissolution of silicate minerals and glasses. *Chemical Geology* **255**, 14-24.
- Gin S., Guittonneau C., Godon N., Neff D., Rebiscoul D., Cabié M., Mostefaoui S. (2011) Nuclear glass durability: New insight into alteration layer properties. *Journal of Physical Chemistry (accepté)*
- Godon N. (1988) Effet des matériaux d'environnement sur l'altération du verre R7T7. Thèse de l'Université d'Orléans. 365 p.
- Godon N., Delaye J.M., Deneele D., Dussossoy J.L., Fillet C., Frugier P., Ganster P., Ghaleb D., Gin S., Jollivet P., Lartigue J.E., Ledieu A., Peugeot S., Pinet O., Minet Y., Rebiscoul D., Ribet I., Van Brutzel L., Vernaz E., Veyer C. (2004) Dossier de référence sur le comportement à long terme des verres nucléaires. Rapport technique CEA. 282 p.

- Godon N., Vernaz E. (1990) R7T7 nuclear waste glass behavior in moist clay: role of the clay mass/glass surface area ratio. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII* (ed. V. M. Oversby and P. W. Brown). *Materials Research Society Symposia Proceedings* **176**, 319-326.
- Grambow B. (1985) A general rate equation for nuclear waste glass corrosion. *Materials Research Society Symposia Proceedings* **44**, 15-27.
- Grambow B. (1987a) Nuclear Waste Glass Dissolution: Mechanism, Model, and Application. *Report to JSS Project Phase IV*. Hahn-Meitner-Institut, Berlin, Germany.
- Grambow B., Zwicky H.U., Bart G., Björner I.K. et Werme L.O. (1987b) Modeling the Effect of Iron Corrosion Products on Nuclear Glass Performance. *Materials Research Society Symposium Proceedings* **84**, 471-81.
- Grambow B., Müller R. (2001) First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. *Journal of Nuclear Materials* **298**, 112-124.
- Grauer R. (1984) Behältermaterialien für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle: Korrosionschemische Aspekte. *EIR-Bericht Nr.523*, Würenlingen, Switzerland.
- Guy C., Schott J. (1989) Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide. *Chemical Geology* **78**, 181-204.
- Hamasaki S., Shinohara H. (2003) Leaching process of rhyolite through acid alteration in the active magmatic-hydrothermal system of Satsuma-iwojima volcano, Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement* **67**, p.130.
- Hay R.L., Iijima A. (1968) Nature and Origin of Palagonite Tuffs of the Honolulu Group on Oahu, Hawaii. In: Coats R.R., Hay R.L., Anderson C.A, Studies in Volcanology. *Geological Society of America*, 331-376.
- Hélie M., Bataillon C., Desgranges C., Perrin S. (2004) Dossier de synthèse sur les concepts d'entrepôt et de colis : Référence phénoménologique et opérationnelle corrosion HAVL. *Rapport interne CEA*. 44 p.
- Hesse J., Rubartsch A. (1974) Model independent evaluation of overlapped Mössbauer spectra. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **7**, 526-532.
- Hitchcock A.P. (2001) Chemical mapping with soft X-ray spectromicroscopy. *American Laboratory* **33**, 30-36.
- Hitchcock A. P., Dynes J. J., Johansson G., Wang J., Botton G. (2008) Comparison of NEXAFS microscopy and TEM-EELS for studies of soft matter. *Micron* **39**, 741-748.
- Houser C.A., Herman J.S., Tsong I.S.T., White W.B., Lanford W.A. (1980) Sodium-hydrogen interdiffusion in sodium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **41**, 89-98.
- Howell B. F., J. H. Simmons and W. Haller Loss of Chemical Resistance to Aqueous Attack in a Borosilicate Glass Due to Phase Separation," *Bull. Amer. Ceram. Soc.* **54**, 707-709 (1975).
- Icenhower J.P., Dove P.M (2000) The dissolution kinetics of amorphous silica into sodium chloride solutions: Effects of temperature and ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 4193-4203.
- Inagaki Y., Ogata A., Furuya H., Idemitsu K., Banba T., Maeda T. (1996) Effects of Redox Condition on Waste Glass Corrosion in the Presence of Magnetite. *Materials Research Society Symposium Proceeding* **412**, 257-264.
- Jacobsen C., Wirick S., Flynn G., Zimba C. (2000) Soft X-ray spectroscopy from image sequences with sub-100 nm spatial resolution. *Journal of Microscopy* (Oxford) **197**, 173-184.
- Jakobsson S. P. and Moore J.G. (1986) Hydrothermal minerals and alteration rates at Surtsey volcano, Iceland. *Geological Society of America Bulletin* **97**, 648-659.
- Jégou C. (1998) Mise en évidence expérimentale des mécanismes limitant l'altération du verre R7T7 en milieux aqueux. Critique et proposition d'évolution du formalisme cinétique, Thèse de l'Université Montpellier 2, 352 p.
- Jercinovic M.J., Keil K., Smith M.R., Schmitt R.A. (1990) Alteration of basaltic glasses from northcentral British Columbia, Canada. *Geochimica Cosmochimica Acta* **54**, 2679-2696.
- Jollivet P., Nicolas M., Vernaz E. (1998) Estimating the alteration kinetics of the french vitrified high-level waste package in a geologic repository. *Nuclear Technology* **123**, 67-81.
- Jollivet P., Minet Y., Nicolas M., Vernaz E. (2000) Simulated alteration tests on non-radioactive SON68 nuclear glass in the presence of corrosion products and environmental materials. *Journal of Nuclear Materials* **281**, 231-243.

- Kamei G., Yusa Y., Arai T. (2000) A natural analogue of nuclear waste glass in compacted Bentonite. *Applied Geochemistry* **15**, 141-155.
- Karkhanis S.N., Bancroft G.M., Fyfe W.S., Brown J.D. (1980) Leaching behaviour of rhyolite glass. *Nature* **284**, 435-437.
- Kawano M., Tomita K., Kamino Y. (1993) Formation of clay minerals during low temperature experimental alteration of obsidian. *Clays and Clay Minerals* **41**, 431-441.
- Kaznatcheev K. V. (2007) Soft X-ray spectromicroscopy beamline at the CLS: commissioning results. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **582**, 96-99.
- Kent A.J.R., Hutcheon I.D., Ryerson F.J. and Phinney D.L. (2001) The temperature of formation of carbonate in Martian meteorite ALH84001: Constraints from cation diffusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 311-321.
- King F. (2008) Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus clay, N.T. report, Editor.
- Landford W.A., Davis K., Lamarche P., Laursen T. and Groleau R. (1979) Hydration of soda-lime glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **33**, 249-266.
- Lanza F., Ronsecco C. (1982) Influence of a backfilling material on borosilicate glass leaching. In *Scientific Basis for Nuclear Waste Management V* (ed. W. Lutze). 125-133. North-Holland.
- Lasaga A.C., Soler J.M., Ganor J., Burch T.E., Nagy K.L. (1994) Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 2361-2386.
- Le Gal X. (1999) Etude de l'altération de verres volcaniques du Vatnajökull (Islande). Mécanismes et bilans à basse température. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. 166 p.
- Ledieu A. (2004) Altération par l'eau des verres borosilicatés : Expériences, modélisation et simulations Monte Carlo. Thèse de l'Ecole Polytechnique. 176 p.
- Ledieu A., Devreux F., Barboux P., Sicard L., Spalla O. (2004) Leaching of borosilicate glasses. I. Experiments. *Journal of Non-Crystalline Solids* **343**, 3-12.
- Ledieu, A., Devreux, F. and Barboux, P. (2005) The role of aluminium in the durability of aluminoborosilicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses* **46**, 12-20.
- Legrand L., Savoye S., Chausse A., Messina R. (2000) Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate/carbonate. *Electrochimica Acta* **46**, 111-117.
- Leturcq G. (1998) Altération et comportement à long terme de différentes classes de matériaux innovants pour le confinement des radionucléides à vie longue. Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse. 207 p.
- Li W., Li J., Wu J., Guo J. (2003) Study on the phase-separated opaque glaze in ancient China from Qionglai kiln. *Ceramics International* **29**, 933-937.
- Libourel G., Verney-Carron A., Morlok A., Gin S., Sterpenich J., Michelin A., Neff D., Dillmann P. (2011) The use of natural and archeological analogues for understanding the long-term behavior of nuclear glasses. *Compte Rendu Geoscience*, **343**, 237-245.
- Linard Y., Advocat T., Jégou C., Richet P. (2001b). Thermochemistry of nuclear waste glasses: application to weathering studies. *Journal of Non-Crystalline Solids* **289**, 135-143.
- Linard Y., Yamashita I., Atake T., Rogez J., Richet P. (2001a) Thermochemistry of nuclear waste glasses: an experimental determination. *Journal of Non-Crystalline Solids* **286**, 200-209.
- Luo J.S., Ebert W.L. (1998) Examination of subaerially altered basaltic glass with TEM and EELS. *American Ceramic Society Proceedings*, 8 p.
- Lutze W., Malow G., Ewing C.R., Jercinovic M.J. and Keil K. (1985) Alteration of basalt glasses : implications for modelling the long term stability of nuclear waste glasses. *Nature* **314** (n°6008), 252-255.
- Macquet C., Thomassin J.H. (1992) Archaeological glasses as modelling of the behaviour of buried nuclear waste glass. *Applied Clay Science* **7**, 17-31.
- Magonthier M.C., Petit J.C., Dran J.C. (1992) Rhyolitic glasses as natural analogues of nuclear waste glasses: behaviour of an Icelandic glass upon natural aqueous corrosion. *Applied Geochemistry*. Suppl. Issue No. **1**, 83-93.
- Mahé-Le Carlier C. (1997) Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés actuels : les scories de la métallurgie ancienne. Etude de l'altération naturelle et expérimentale. Thèse de l'Université de Lille, 337 p.

- Mahé-Le Carlier C., Le Carlier de Veslud C., Ploquin A., Royer J.-J. (2000) Natural weathering of archaeo-metallurgical slags: an analog for present day vitrified wastes. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Series IIA Earth and Planetary Science* **330**, 179-184.
- Martin F.A., Bataillon C., Schlegel M.L. (2008) Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: An integrated experiment. *Journal of Nuclear Materials* **379**, 80-90.
- Matson D. W., Sharma S. K., Philpotts J. A. (1983) The structure of high-silica alkali-silicate glasses- A Raman spectroscopic investigation *Journal of Non-Crystalline Solids* **58**, 323-352.
- Matthiesen H., Hilbert L.R., Gregory D.J. (2003) The occurrence and stability of siderite as a corrosion product on archaeological iron from a waterlogged environment. *Studies in conservation* **48**, 183-194.
- Mazurin O.V., Porai-Koshits E.A (1984) Phase separation in Glass. *North-Holland Physics Publishing*, Amsterdam, 369 p.
- McKinley I.G. (1985) The Geochemistry of the Near Field." *Technical Report 84-48*, NAGRA, Baden, Switzerland.
- McMillan P. (1984) Structural studies of silicate glasses: Applications and limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist* **69**, 645-659.
- McVay G.L., Buckwalter C.Q. (1983) Effect of Iron on Waste-Glass Leaching. *Journal of the American Ceramic Society* **66**, 170-177.
- Misawa, T., K. Hashimoto, S. Shimodaira (1974) The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature. *Corrosion science* **14**, 131-149.
- Morgenstein M., Riley T.J. (1974) Hydration-Rind Dating of Basaltic Glass: A New Method for Archaeological Chronologies. *Asian Perspectives* **17**, 145-159.
- Myneni, S.C.B. (2002) Soft X-ray spectroscopy and spectromicroscopy studies of organic molecules in the environment. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **49**, 485-579.
- Mysen B.O., Richet P. (2005) Silicate glasses and Melts: Properties and Structure, Developments in Geochemistry 10. Elsevier, Amsterdam.
- Mysen B.O. (1988) Structure and Properties of Silicate Melts, Elsevier, Amsterdam, 354 p.
- Neff D. (2003) Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols, in Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur. Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, 360 p.
- Niu Y.-F., Guin J.-P., Rouxel T., Abdelouas A., Troles J., Smektala F. (2009) Aqueous Corrosion of the GeSe<sub>4</sub> Chalcogenide Glass: Surface Properties and Corrosion Mechanism. *Journal of the American Ceramic Society*, **92**, 1779-1787.
- Noguès J.L. (1984) Les mécanismes de corrosion des verres de confinement des produits de fission. Thèse de l'Université de Montpellier. 322 p.
- Oelkers E.H., Gislason S.R. (2001) The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25°C and pH = 3 and 11. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 3671-3681.
- Ona-Nguema G., Morin G., Wang Y., Menguy N., Juillot F., Olivi L., Aquilanti G., Abdelmoula M., Pan Y.-M., Jain V., Pensado O. (2003) Degradation of high-level waste glass under simulated repository conditions. *Journal of Non-Crystalline Solids* **319**, 74-88.
- Paqueton H., Ruste J. (2006) Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. *Techniques de l'ingénieur*, Paris, dossier P865.
- Peacock M.A. (1926) The volcano-glacial palagonite formation of Iceland. *Geological Magazine* **63**, 385-399.
- Pederson L.R., McGrail B.P., McVay G.L., Petersen-Villalobos D.A., Settles N.S. (1993) Kinetics of alkali silicate and aluminosilicate glass reactions in alkali chloride solutions: influence of surface charge. *Physics and Chemistry of Glasses* **34**, 140-148.
- Pekov I.V., Perchiazzi N., Merlino S., Kalachev V.N., Merlini M., Zadov A.E. (2007) Chukanovite, Fe-2(CO<sub>3</sub>)(OH)(2), a new mineral from the weathered iron meteorite Dronino. *European Journal of Mineralogy* **19**, 891-898.
- Pelmenschikov A., Strandh H., Pettersson L.G.M., Leszczynski J. (2000) Lattice resistance to hydrolysis of Si-O-Si bonds of silicate minerals: Ab initio calculations of a single water attack



- onto the (001) and (111) beta-cristobalite surfaces. *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 5779-5783.
- Pelmenschikov A., Leszczynski J., Pettersson L.G.M. (2001) Mechanism of dissolution of neutral silica surfaces: Including effect of self-healing. *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 9528-9532.
- Perera G., Doremus R.H., Landford W. (1991) Dissolution Rates of Silicate Glasses in Water at pH 7. *Journal of the American Ceramic Society* **74**, 1269-1274.
- Petit J.C. (1992) Reasoning by Analogy (Rational Foundation of natural Analogues Studies). *Applied Geochemistry Supplement* **1**, 9-12.
- Philippini V., Naveau A., Catalette H., Leclercq S. (2006) Sorption of silicon on magnetite and other corrosion products of iron. *Journal of Nuclear Materials*, **348**, 60-69.
- Pichavant M., Herrera J.V., Boulmier S., Briquieu L., Joron J.L., Juteau M., Marin L., Michard A., Sheppard S.M.F., Treuil M., Vernet M. (1987) The Macusani glasses, SE Peru : evidence of chemical fractionation in peraluminous magmas. In : Mysen B O (Ed.), *Magmatic processes : physicochemical principles*, Special Publication, *The Geochemical Society* 359-373.
- Rebiscoul D. (2004) Etude de la pérennité des gels d'altération de verres nucléaires. Thèse de l'Université Montpellier II. 288 p.
- Refait P., Abdelmoula M., Génin J.-M.R. (1998) Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions. *Corrosion Science* **40**, 1547-1560.
- Reguer S. (2005) Phases chlorées sur les objets archéologiques ferreux corrodés dans les sols : caractérisations et mécanismes de formation. Thèse de l'Université de Paris XI Orsay.
- Rémazeilles C., Refait P. (2009) Fe(II) hydroxycarbonate  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (chukanovite) as iron corrosion product: Synthesis and study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Polyhedron* **28**, 749-756.
- Rémazeilles C., Saheb M., Neff D., Guilminot E., Tran K., Bourdoiseau J.-A., Sabot R., Jeannin M., Matthiesen H., Dillmann P. and Refait P. (2010) Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts: characterisation of iron(II) sulfides by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* **41**, 1425-1433.
- Rex R.W. (1967) Authigenic silicates formed from basaltic glass by more than 60 million years contact with sea water, Sylvania Guyot, Marshall Islands, *Clays and Clay Minerals: Proceedings of the Fifteenth Conference, Clay Minerals Society*, 195-203.
- Ribet I., Gin S., Vernaz E., Do Quang R (2001) Long-term behavior of nuclear glass : The  $r(t)$  operational model. *GLOBAL 2001*, Paris, 1-9.
- Ribet S., Gin S. (2004) Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media. *Journal of Nuclear Materials* **324**, 152-164.
- Rimstidt J.D., Barnes H.L. (1980) The kinetics of silica-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1683-1699.
- Rincon J.M., Duran A. (1982) Phase Separation in Glasses : The System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio*, Madrid, 238 p.
- Robert G. J. and Robert J.P. (1966) An oxygen tracer investigation of diffusion of water in silica. *Physics and Chemistry of Glasses* **7**, 82-89.
- Romanek C.S., Jimenez-Lopez C., Rodriguez Navarro A., Sanchez- Roman M., Sahai N., Coleman M. (2009) Inorganic synthesis of Fe–Ca–Mg carbonates at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 5361-5376.
- Rosenberg, P. E. (1963) Subsolidus relations in the system  $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3$ . *The American Journal of Science* **261**, 683-690.
- Ruby C., Bargar J.R., Guyot F., Calas G., Brown G.E. Jr. (2009) Arsenite sequestration at the surface of nano- $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , ferrous carbonate hydroxide, and green-rust after bioreduction of arsenic-sorbed lepidocrocite by *Shewanella putrefaciens*. *Geochimica and Cosmochimica acta* **73**, 1359-1381.
- Rull F., Martinez-Frias J., Sansano A., Medina J., Edwards H. G. M. (2004) Comparative micro-Raman study of the Nakhla and Vaca Muerta meteorites. *Journal of Raman Spectroscopy* **35**, 497-503.
- Saheb M. (2009) Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique. Thèse de l'Université Paris-Est. 282 p.

- Saheb M., D. Neff, P. Dillmann, H. Matthiesen, E. Foy, L. Bellot-Gurlet (2009) Multisecular corrosion behaviour of low carbon steel in anoxic soils: Characterisation of corrosion system on archaeological artefacts. *Materials and corrosion* **60**, 99-105.
- Saheb M., M. Descostes, D. Neff, Matthiesen H., A. Michelin, P. Dillmann (2010) Iron corrosion in anoxic media: confrontation between ferrous archaeological artefacts and geochemical modelling. *Applied geochemistry* **25**, 1937-1948.
- Saint-Gaudens M., Aure A., Moncouyoux J. P. (1990) Essai de lixiviation à l'eau de longue durée d'un bloc de verre technologique R7T7 (120kg) contenant de l'uranium. *Note technique du SCD*, 56 p.
- Savoye S., Legrand L., Sagon G., Lecomte, Chausse A., Messina R., Toulhoat P. (2001) Experimental investigations on iron corrosion products formed in bicarbonate/carbonate-containing solutions at 90°C. *Corrosion Science* **43**, 2049-2064.
- Schlegel M.L., Bataillon C., Benhamida K., Blanc C., Menut D., Lacour J.-L. (2008) Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron-clay interface: A microscopic-scale study. *Applied Geochemistry* **23**, 2619-2633.
- Schlegel M.L., Bataillon C., Blanc C., Prêt D., Foy E. (2010) Anodic Activation of Iron Corrosion in Clay Media under Water-Saturated Conditions at 90 °C: Characterization of the Corrosion Interface. *Environmental Science & Technology* **44**, 1503-1508.
- Schwartzentruber J., Furst W., Renon H. (1987) Dissolution of quartz into dilute alkaline solutions at 90°C: A kinetic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1867- 1874.
- Silvestri A., Molin G., Salviulo G. (2005) Archaeological glass alteration products in marine and landbased environments: morphological, chemical and microtextural characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 1338-1349.
- Smets R.M.J., Lommen T.P.A. (1982) The leaching of sodium aluminosilicate glasses studied by secondary ion mass spectrometry. *Physics and Chemistry of Glasses* **23**, 83-87.
- Smets R.M.J., Lommen T.P.A. (1983) The role of molecular water in the leaching of glass. *Physics and Chemistry of Glasses* **24**, 35-36.
- Staudigel H., Hart S.R. (1983) Alteration of basaltic glass: Mechanisms and significance for the oceanic crust-seawater budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 337-350.
- Stel H. (2009) Diagenetic crystallization and oxidation of siderite in red bed (Buntsandstein) sediments from the Central Iberian Chain, Spain. *Sedimentary Geology* **213**, 89-96.
- Sterpenich J. (1998) Altération des vitraux médiévaux. Contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement. Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy, 461 p.
- Sterpenich J. (2008) Crystal-chemistry of alteration products of vitrified wastes: Implications on the retention of polluting elements. *Waste Management* **28**, 120-132.
- Stillings L.L., Brantley S.L., Machesky M.L. (1995) Proton adsorption at an adularia feldspar surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1473-1482.
- Stohr, J. (1992) NEXAFS Spectroscopy; Springer Series in Surface Science. Springer-Verlag, Berlin, p. 25.
- Stroncik N.A., Schmincke H.-U. (2002) Palagonite - a review. *The International Journal of Earth Sciences (Geologische Rundschau)* **91**, 680-697.
- Sweegers C., Plomp M., de Coninck H.C., Meekes H., van Enkevort W.J.P., Hiralal I.D.K., Rijkeboer A. (2002) Surface topography of gibbsite crystals grown from aqueous sodium aluminate solutions. *Applied Surface Science*, **187**, 218-234.
- Takamori T., Tomozawa M. (1978) HCl Leaching Rate and Microstructure of Phase-Separated Borosilicate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **61**, 509-512.
- Tanaka H., Kuraoka K., Yamanaka H., Yazawa T. (1997). Development and disappearance of microporous structure in acid treated E-glass fiber. *Journal of Non-Crystalline Solids* **215**, 262-270.
- Techer I. (1999) Apports des analogues naturels vitreux à la validation des codes de prédiction du comportement à long terme des verres nucléaires. Thèse de l'Université Montpellier II. 206 p.
- Techer I., Advocat T., Lancelot J., Liotard J.M. (2000) Basaltic glass: alteration mechanisms and analogy with nuclear waste glasses. *Journal of Nuclear Materials* **282**, 40-46.
- Techer I. et al. (2001a) Alteration of a basaltic glass in an argillaceous medium: The Salagou dike of the Lodève Permian Basin (France). Analogy with an underground nuclear waste repository. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 1071-1086.

- Techer I. et al. (2001b) Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film. *Chemical Geology* **176**, 235-263.
- Thomassin J.-H., Le Coustumer P., Patrier P. (1995) Mineralogy and ultrastructure of some alteration products of Yamato-86032 meteorite. *Nineteenth Symposium on Antarctic Meteorites. Proceedings of the NIPR Symposium*, No. 8, Editor in Chief, Keizo Yanai. Published by the National Institute of Polar Research, p.185.
- Tomozawa M. (1979) Phase separation in Glass. In *Treatise on Materials Science and Technology* **17**, 71-113.
- Tomozawa M., Takamori T. (1977) Effect of Phase Separation on HF Etch Rate of Borosilicate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **60**, 301-304.
- Trappeniers N. J., Gerritsma C. J., Oosting P. H. (1965) The self-diffusion coefficient of water, at 25°C, by means of spin-echo technique. *Physics Letters* **18**, pp. 256-257.
- Treiman A.H., Amundsen H.E.F., Blake D.F., Bunch T. (2002) Hydrothermal origin for carbonate globules in Martian meteorite ALH84001: a terrestrial analogue from Spitsbergen (Norway). *Earth and Planetary Science Letters* **204**, 323-332.
- Turgoose S. (1982) The nature of surviving iron objects. In *Conservation of Iron: Maritime Monographs and Reports No. 53* (ed. R.W. Clarke and S.M. Blackshaw) National Maritime Museum, London, 1-7.
- Urquhart S. G., Ade H. (2002) Trends in the Carbonyl Core (C 1S, O 1S)  $\rightarrow$   $\pi^*_{C=O}$  Transition in the Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectra of Organic Molecules. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 8531-8538.
- Valle N. (2001) Traçage isotopique (29Si et 18O) des mécanismes de l'altération du verre de confinement des déchets nucléaires : SON 68. Thèse de l'INPL, Nancy. 260 p.
- Van Aken P. A., Liebscher B. (2002) Quantification of ferrous/ferric ratios in minerals: New evaluation schemes of Fe L23 electron energy-loss near-edge spectra, *Phys. Chem. Miner.* **29**, 188– 200.
- Van der Lee J., De Windt L. (2002) CHESS Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0. Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, Fontainebleau, France. 112 p.
- Van Iseghem P., Berghman K., Lemmens K., Timmermans W., Lian, Wang (1992). Laboratory and in-situ interaction between simulated waste glasses and clay - Task 3 : Characterization of radioactive waste forms – A series of final reports (1985-1989) No 21. *Rapport interne* : European Commission EUR 13607 EN. 127 p.
- Vega E. (2004) Altération des objets ferreux archéologiques sur le site de Glinet (Seine-maritime, France, XVIe siècle). Caractérisation des produits de corrosion et étude des mécanismes. Thèse de l'Université de Technologie de Belfort Montbéliard, 127 p.
- Veksler I.V., A.M. Dorfman, A.A. Borisov, R. Wirth, D.B. Dingwell (2007) Liquid immiscibility and evolution of basaltic magma. *Journal of Petrology* **48**, 2187-2210.
- Vernaz E.Y., Dussossoy J.L. (1992) Current state of knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms: the case of R7T7 glass. *Applied Geochemistry* **7**, 13-22.
- Verney-Carron A. (2008a) Étude d'analogues archéologiques pour la validation des modèles de comportement à long terme des verres nucléaires. Thèse de l'Université de l'INPL, Nancy. 298 p.
- Verney-Carron A., Gin S., Libourel G. (2008b) A fractured roman glass block altered for 1800 years in seawater: Analogy with nuclear waste glass in a deep geological repository. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 5372-5385.
- Verney-Carron A., Gin S., Frugier P., Libourel G. (2009) Coupled chemistry-transport modeling of glass alteration using archaeological fractured samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement* **73**, A1379.
- Verney-Carron A., Gin S., Frugier P., Libourel G. (2010) Long-term modeling of alteration-transport coupling: Application to a fractured Roman glass. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 2291-2315.
- Vicenzi E.P., Heaney P.J. (2000) Multiple martian fluids: the alteration sequence in the Lafayette SNC meteorite. *Meteoritic & Planetary Science*, **35**, A164-A165.
- Von Waltershausen W.S. (1845) Über die submarinen Ausbrüche in der tertiären Formation des Val di Noto im Vergleich mit verwandten Erscheinungen am Ätna. *Gött Stud* **1**, 371-431.

- Werme L., Björner I.K., Bart G., Zwicky H.U., Grambow B., Lutze W., Ewing R. C., Magrabi C. (1990) Chemical corrosion of highly radioactive borosilicate nuclear waste glass under simulated repository conditions. *Journal of Materials Research* **5**, 1130-1146.
- White A.F., Claassen H.C. (1980) Kinetic model for the short-term dissolution of a rhyolitic glass. *Chemical Geology* **28**, 91-109.
- Wu H.-F., Lin C.-C., Shen P. (1997) Structure and dissolution of CaO–ZrO–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass (II). *Journal of Non-Crystalline Solids* **209**, 76-86.
- Xiao Y., Lasaga X. (1996) Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of quartz dissolution: OH- catalysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 2283-2295.
- Ylagan R.F., Altaner S.P., Pozzuoli A. (1996) Hydrothermal alteration of a rhyolitic hyaloclastite from Ponza Island, Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **74**, 215-231.
- Yokoyama T., Banfield J.F. (2002) Direct determinations of the rates of rhyolite dissolution and clay formation over 52,000 years and comparison with laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 2665-2681.
- Zarzycki J. (1982) Les verres et l'état vitreux. ed. Masson, Paris. 391 p.
- Zhou W., Peacor D.R., Alt J.C., Van der Voo R., Kao L-S. (2001) TEM study of the alteration of interstitial glass in MORB by inorganic processes. *Chemical Geology* **174**, 365-376.
- Zhou Z., Fyfe W.S. (1989) Palagonitization of basaltic glass from DSDP Site 335, Leg 37: Textures, chemical composition, and mechanism of formation. *American Mineralogist* **74**, 1045-1053.



# **Annexes**



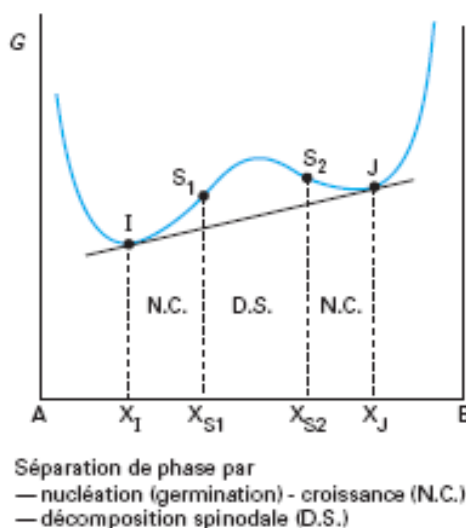
## Annexe 1 : Elaboration d'un verre synthétique

En raison de la complexité des laitiers archéologiques et de la disparité de leur composition, il a été décidé d'élaborer des verres de synthèse pour mener les tests de lixiviation en laboratoire. L'idée est d'obtenir un matériau contrôlé afin d'éviter de multiplier les variables qui peuvent influencer sur l'altération. Cette synthèse de verre nécessite la mise en place d'un protocole particulier afin d'obtenir une composition et une morphologie semblable aux objets archéologiques.

### 1. Rappel théorique sur la démixtion

La démixtion d'un verre correspond à la séparation de ce dernier en deux phases vitreuses non-miscibles et de compositions distinctes lorsqu'il est chauffé dans une gamme de température spécifique. Ce phénomène se produit lorsqu'il est énergétiquement favorable c'est-à-dire quand deux minima apparaissent sur la courbe de l'enthalpie libre en fonction de la composition. Dans un système binaire, on peut représenter cette courbe sur un diagramme d'enthalpie libre (cf. Figure A) où la tangente commune aux minima définit la lacune de miscibilité. Les compositions de ces phases vitreuses correspondent aux abscisses de ces minima.

Pour des systèmes multicomposants, les domaines d'immiscibilité seront représentés par des plages sur des diagrammes ternaires des principaux éléments.



**Figure A : Diagramme d'enthalpie libre pour le phénomène de démixtion d'un verre homogène (Phalippou, 08)**

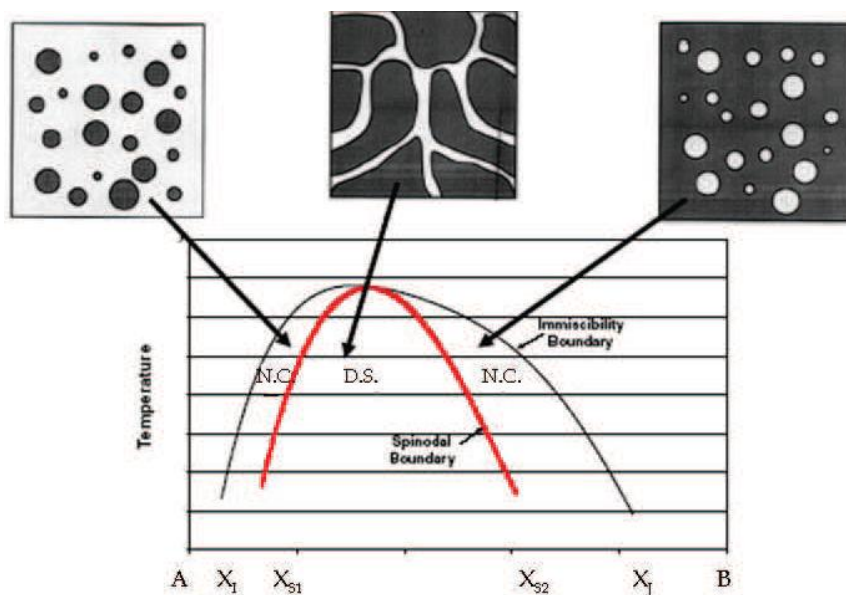


Il existe deux types de mécanismes de séparation de phase qui dépendent de la composition initiale du verre homogène : un mécanisme appelé décomposition spinodale et un mécanisme de nucléation/croissance.

Le domaine correspondant au premier mécanisme est déterminé par les deux points d'inflexion du diagramme d'enthalpie libre. Cela signifie que  $\frac{d^2X}{d^2G} < 0$  et le système évolue alors spontanément vers un état plus stable grâce au phénomène de démixtion. Il résulte de ce mécanisme une morphologie particulière où les deux matrices vitreuses forment des phases continues qui s'interpénètrent ; on parle de structure interconnectée.

Quant au mécanisme de nucléation (ou germination) et croissance, ce dernier intervient lorsque  $\frac{d^2X}{d^2G} > 0$ . Au niveau de la morphologie, il se traduit par l'apparition de particules isolées, approximativement sphériques, et dispersées dans une matrice continue. Cette matrice a une composition assez similaire à celle du verre homogène initial. La taille des sphérules va dépendre à la fois de la température et du temps que le verre est maintenu à cette température. Plus la durée est longue et la température est élevée, plus le diamètre est grand. Avec un traitement thermique isotherme, les sphérules vont croître selon un murissement d'Ostwald c'est-à-dire que leur diamètre va suivre la loi suivante :  $d \propto \sqrt[3]{t}$ .

Sur le diagramme de phase de la figure B, on a représenté le dôme d'immiscibilité d'un système présentant une séparation de phase ainsi que la frontière du domaine de décomposition spinodale ( $\frac{d^2X}{d^2G} = 0$ ). Ce diagramme permet de mettre en évidence les limites du domaine de démixtion aussi bien au niveau de la composition que de la température. Au-delà d'une température précise (température critique), le matériau est homogène. Il est nécessaire de déterminer cette température si l'on souhaite élaborer un verre démixté.



**Figure B : Diagramme de phase d'un système présentant un dôme d'immiscibilité et représentation de la frontière spinodale (Chligui-2010)**

Les différentes microstructures possibles sont présentées sur la figure B. Du point de vue de la durabilité chimique, il faut différencier deux sous-catégories pour la structure avec sphérules : le cas où la matrice est plus résistante que les sphérules et le cas inverse. Les propriétés du verre global sont profondément influencées par la structure adoptée par le verre. Pour obtenir un verre équivalent aux laitiers archéologiques, il faut veiller à obtenir la bonne microstructure.

Outre la composition initiale du verre, le traitement thermique peut aussi influencer sur la structure finale (interconnectée ou non) dans une certaine mesure. Synthétiser un verre démixté ayant des caractéristiques précises va donc nécessiter de mettre en place un protocole d'élaboration précis.

## 2. Verre de référence

Pour élaborer ce verre, on a préféré prendre pour modèle un laitier archéologique précis (globalement représentatif de l'ensemble des laitiers) plutôt que de choisir des paramètres moyens pour les différentes caractéristiques du verre. Cela permet d'avoir directement un point de comparaison et de validation pour les résultats des expériences longue durée.

Comme référence de ce verre de synthèse, le laitier archéologique GL08-11-F2-1, pour lequel on dispose d'une étude approfondie du verre et de ces fissures, a été choisi. Afin de réaliser un

matériau aussi proche que possible du verre archéologique, trois critères principaux doivent être respectés : la composition, la valence du fer et la microstructure de la référence.

- Ce verre (cf. Tableau 1) possède une composition globale assez représentative de celles analysées pour ces laitiers archéologiques.
- Concernant la valence du fer, déterminée par Mössbauer, celle-ci est identique à celle de tous les laitiers archéologiques c'est-à-dire que tout le fer se trouve dans le verre sous forme 2+. Il est important de contrôler ce paramètre car le fer ne joue pas le même rôle dans la structure du verre selon qu'il soit en 2+ ou en 3+.
- Enfin, la microstructure de cette référence correspond à la dispersion de sphérules de diamètre compris entre 250 et 300 nm dans une matrice moins résistante à l'altération.

### 3. Protocole

Le protocole définitif comporte trois étapes distinctes : deux fusions (qui permettent d'obtenir un matériau homogène à la bonne composition et avec la bonne valence du fer) et une étape de recuit (afin de contrôler la microstructure).

Le détail de ce protocole est le suivant :

- 1ère fusion: les creusets contenant les poudres d'oxydes sont introduits dans un four et portés à 1500°C (la durée de montée en température est de 3h). Après un palier de 3h, le verre est sorti du four et coulé sur plaque.
- 2ème fusion: le verre obtenu est broyé et mélangé à du graphite (5g de graphite pour 100g de verre). Le mélange est maintenu 3 h à 1500°C après une montée en température de 10h. Puis il est coulé à nouveau coulé sur plaque.
- Recuit : Le verre est recuit 1h à 950°C.

Les creusets utilisés pour les 2 fusions sont essentiellement constitués de silice pour limiter la diffusion des éléments des creusets dans le verre à haute température.

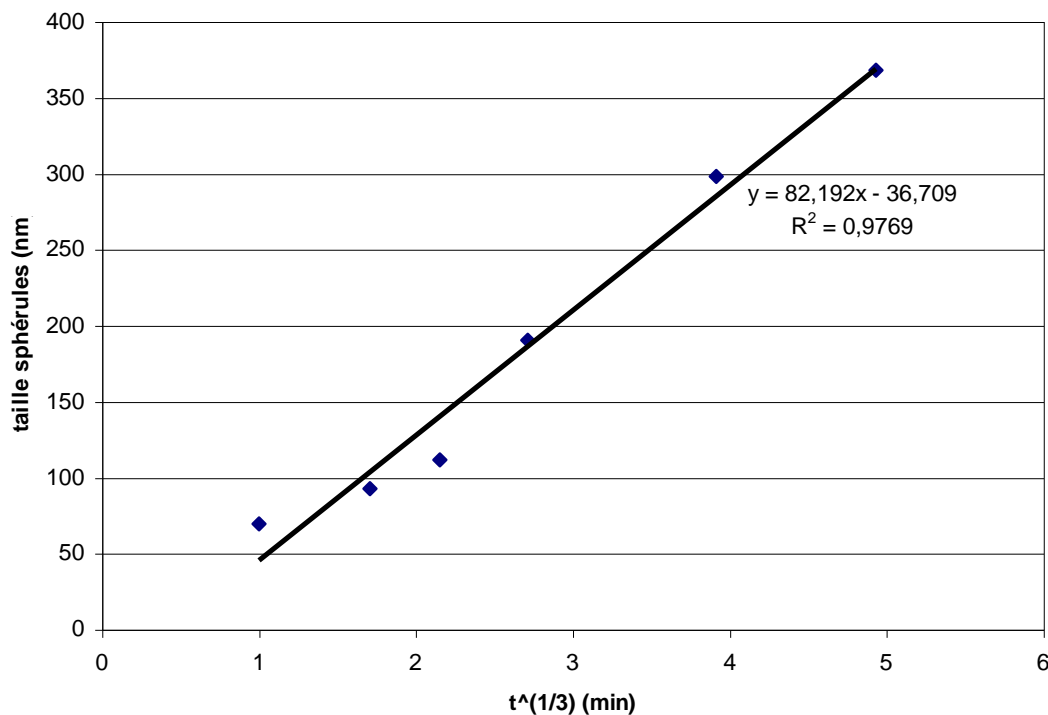
Explication des différentes opérations

- 1ère fusion: la première fusion est nécessaire à l'obtention d'un matériau homogène en composition. De plus, grâce à la coulée sur plaque qui correspond à une trempe, le système se fige avec la microstructure adoptée à 1500°C : cette température est supérieure à la température critique, le verre est homogène au niveau de la microstructure. Cependant, si cette étape permet d'obtenir la composition souhaitée, elle ne permet pas d'obtenir la bonne valence du fer qui se trouve essentiellement sous forme 3+.

- 2ème fusion: Pour réduire le fer, une étape supplémentaire a été ajoutée au protocole : il s'agit de faire fondre la fritte de verre (obtenue lors d'une première fusion) finement broyée avec de la poudre de graphite. Cette phase empirique est difficile à maîtriser car un ajout trop important de graphite conduit à la formation de billes de fer métallique ce qui modifie la composition globale du verre synthétisé.

Pour éliminer l'oxygène initialement présent et parvenir à une atmosphère réductrice, des morceaux de graphite ont aussi été introduit dans le four.

Recuit : Ce traitement thermique va permettre d'obtenir un verre démixté avec les dimensions des sphérules voulues. Dans un premier temps, la température critique a été déterminée en effectuant des recuits de même durée sur des petites quantités de verre à différente température. L'aspect macroscopique du verre recuit renseigne sur la microstructure (en raison de la diffusion de la lumière sur les sphérules, un verre démixté apparaît opaque et coloré). La température de recuit est alors choisie en dessous de cette température ( $T_c \approx 1000^\circ\text{C}$ ) mais tout de même relativement élevée pour que la croissance des sphérules soit rapide.



**Figure C : Droite de calibration décrivant la taille des sphérules en fonction de la racine cubique du temps à 950°C**

A la température choisie ( $T=950^{\circ}\text{C}$ ), les particules vont croître selon un processus de murissement d'Ostwald c'est-à-dire selon une loi en racine cubique du temps (cf. rappel théorique). Une courbe de calibration peut ainsi être réalisée (cf. Figure C) grâce à l'analyse de plusieurs échantillons ayant subi des recuits de différente durée. Après une étude statistique d'images obtenues par MEB-FEG, la courbe représentant la taille des sphérules en fonction de la racine cubique du temps est tracée. Celle-ci permet de déterminer la durée du recuit nécessaire pour obtenir la morphologie du laitier de référence (250-300 nm  $\rightarrow$  46-72 min). Ceci explique le choix d'une durée d'une heure de recuit.

#### 4. Description du verre obtenu

Afin de vérifier que les caractéristiques du verre obtenu sont conformes à celles du verre de référence et donc de valider ce protocole, une série d'analyses a été effectuée.

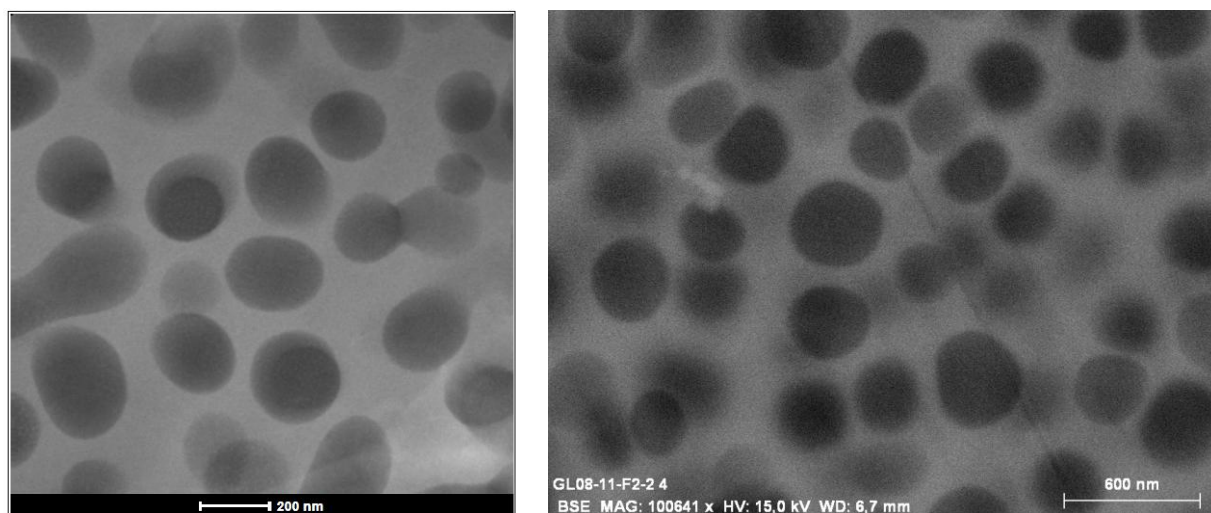
La composition globale du verre est déterminée par ICP-AES après dissolution du verre dans de l'acide fluorhydrique. Le tableau 1 permet de comparer les valeurs désirées et celles obtenues. La composition théorique correspond à la composition moyenne de l'échantillon GL08-11-F2-1 à laquelle 1% massique de bore a été ajouté : l'objectif est d'introduire un traceur de l'altération au sein de ce verre car le verre archéologique ne contient quasiment pas d'alcalins. Cependant, les résultats indiquent que l'incorporation du bore dans la structure du verre est difficile à cette température d'élaboration, on peut supposer qu'une partie est vaporisée. Malgré des écarts non négligeables par rapport aux valeurs ciblées (entre 5 et 15 % d'erreur sans compter le bore), la composition obtenue fait partie de la gamme des concentrations des laitiers étudiés et celle-ci pourra donc convenir.

%massique	Composition voulue	Composition moyenne obtenue
<b>SiO<sub>2</sub></b>	62,12	65,36
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,00	0,11
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,94	6,81
<b>MgO</b>	0,55	0,54
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,01	1,46
<b>CaO</b>	18,13	16,64
<b>FeO</b>	10,25	9,09

**Tableau 1 : Tableau comparatif de la composition théorique et mesurée sur le verre obtenu (%massique)**

Des analyses par Mössbauer ont révélé une teneur en  $\text{Fe}^{2+}$  d'environ 70% (le reste du fer étant sous forme 3+). Ajuster la quantité de graphite afin que tout le fer soit sous forme 2+ (et en évitant le passage sous forme métal) nécessiterait de nombreuses élaborations et analyses au Mössbauer. Pour des questions de délais, cette étude empirique n'a pas été réalisée. Cependant, la grande majorité du fer possède la valence attendue, et l'erreur impactera seulement quelques pourcents de la masse totale du verre.

Enfin une étude de la microstructure est réalisée par MEB-FEG et MET (cf. Figure D).



**Figure D : Microstructure du verre de synthèse (image MET) et du verre de référence (image MEB-FEG)**

Une microstructure de sphérules (avec un diamètre autour de 250 nm) dispersées dans une matrice continue est bien observée.

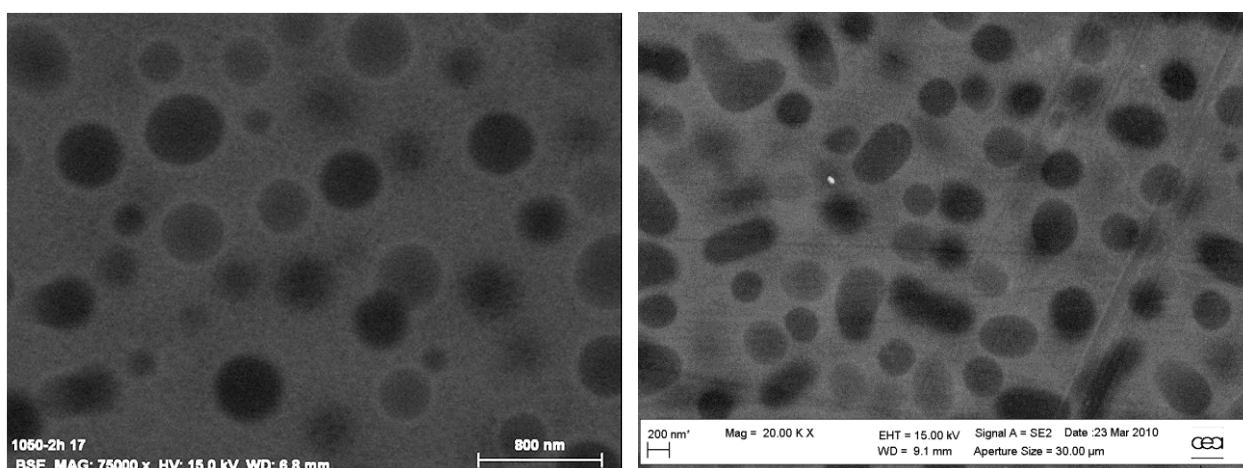
La composition de ces deux phases est déterminée par MET-EDS (cf. Tableau 2) ce qui permet de vérifier que les sphérules correspondent bien à la phase la plus résistante (contenant une très forte proportion de silice).

	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{FeO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$
<b>matrice</b>	63,7	17,6	10,3	7,4	0,4	0,6
<b>sphérule</b>	94,6	2,6	1,4	1,4	nd	nd

**Tableau 2 : Composition en %massique d'oxydes des deux phases du verre de synthèse démixté**

## 5. Microstructure et composition

Lors de la mise en place du protocole d'élaboration de ce verre, plusieurs essais de verre avec des compositions différentes ont été obtenus. Cela permet de voir l'influence des variations de la composition sur la microstructure. Dans le premier cas, le verre contient 3%massique de FeO et la microstructure obtenue correspond à une dispersion de particules toutes sphériques. Tandis que dans le deuxième essai, la matrice vitreuse comporte 9%massique d'oxyde de fer et les images au MEB-FEG (cf. figure E) révèlent que certaines sphérules se rejoignent pour former des sortes de canaux. Cette morphologie se rapproche donc d'une structure interconnectée. Cela peut s'expliquer par la proximité des domaines de décomposition spinodale et de nucléation/germination. Ainsi une petite fluctuation de composition rapproche le système d'une décomposition spinodale.

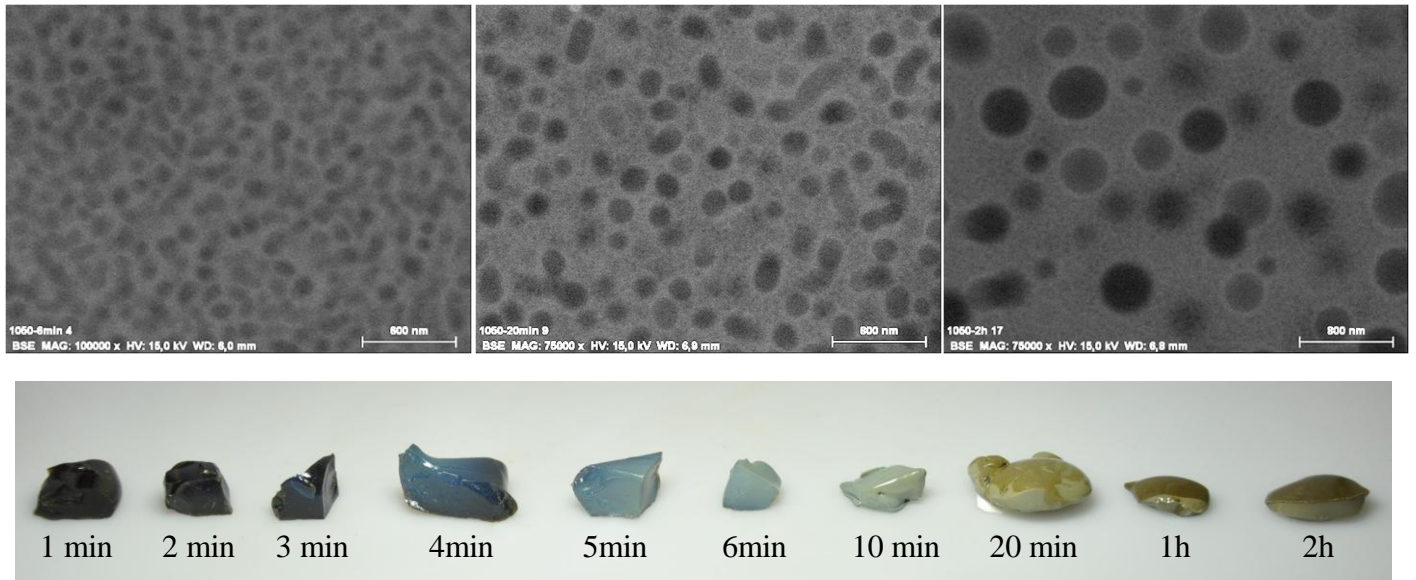


**Figure E : Images MEB-FEG de la microstructure du verre à 3%mass de FeO et à 9%mass**

## 6. Microstructure et aspect macroscopique

A l'occasion de la réalisation de la courbe de calibration, le lien entre l'aspect macroscopique du verre et sa microstructure a été mis en évidence (cf. Figure F). Les échantillons recuits des durées différentes présentent une gamme de couleur allant du noir au brun en passant par le bleu et le vert. Lorsque le verre est homogène, il apparaît noir et translucide : quelques laitiers archéologiques de ce type ont été retrouvés sur le site et témoignent d'un refroidissement très rapide (peut-être par contact avec de l'eau). Lorsque la séparation de phase se produit, la lumière diffuse sur les particules ; la longueur d'onde du faisceau diffusé dépend de leur dimension. La couleur perçue du verre démixté découle donc de ce phénomène physique de diffusion de la lumière sur la microstructure. Ces informations permettent de comprendre

pourquoi les bordures de laitiers sont bleu-noires : le refroidissement étant plus rapide sur l'extérieur du bloc, les sphérules sont plus petites ce qui correspond à cette couleur bleue sombre.



**Figure F : Photographie des échantillons de verre recuits pendant des durées différentes et images MEB-FEG montrant la microstructure des échantillons recuits 6 min, 20 min et 2h.**

#### Références:

Phalippou J. (2008) Verre - Aspect théorique. *Techniques de l'ingénieur*, **dossier AF 3600**.

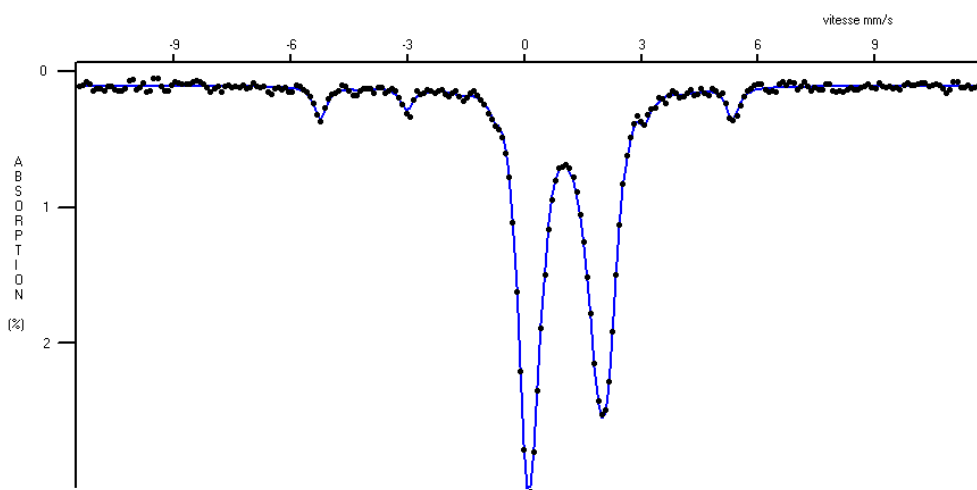
Chligui M. (2010) Etude des propriétés optiques et mécaniques des verres binaires silicatés d'alcalins lourds. *Thèse de l'Université d'Orléans*.



## Annexe 2 : Détermination de la valence du fer par spectroscopie Mössbauer (rapport des analyses faites à l'ICMCB)

### Echantillon archéologique GL08-01

Un premier calcul sur la base de raies à profil lorentzien a été effectué. Toutefois, deux solutions peuvent permettre d'expliquer le spectre expérimental. Dans les deux cas cela conduit à la présence de fer métallique (5%) dont la signature est matérialisée par un sextuplet et de deux autres sites de fer divalent. La valeur de la largeur de raie à mi hauteur est très importante en comparaison avec celle mesurée pour le fer métallique (étalonnage). Sur la base de ce premier calcul, le spectre expérimental a été affiné à l'aide de trois distributions : une distribution de champs hyperfins liée à la présence de fer métallique dans l'échantillon et deux distributions d'éclatements quadrupolaires signature des deux sites de fer divalent. Cet affinement corrobore les résultats du premier calcul.



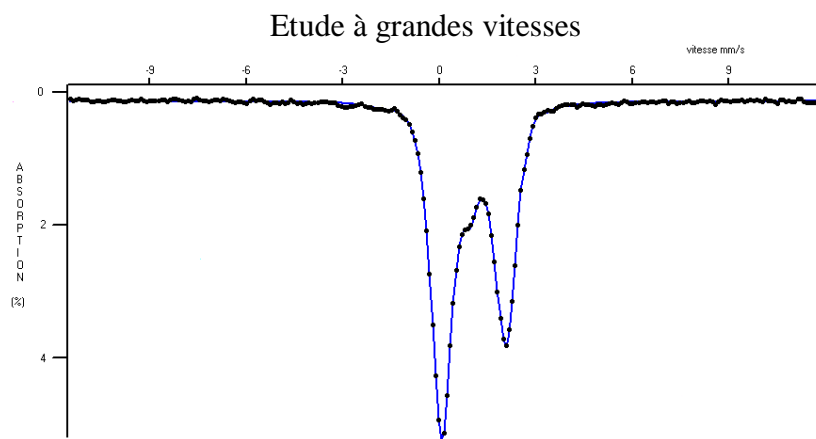
Les paramètres hyperfins relatifs à cet affinement sont reportés au tableau suivant :

DIS	$\delta$ (mm/s)	$\Delta^*$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	H(T)	$\Gamma_{\text{moy}}$ (mm/s)	%	Site
1	0.001	-	0.0001	32.5	0.35	$\approx 5$	Fer métallique
2	0.90	1.54	-	-	0.25	$\approx 47$	$\text{Fe}^{2+}$
3	1.10	2.09	-	-	0.25	$\approx 48$	$\text{Fe}^{2+}$

$\Delta^*$  : éclatement quadrupolaire moyen

Les largeurs des deux distributions d'éclatements quadrupolaires sont très grandes (2 mm/s) ceci rend compte d'un très grand désordre autour du fer lié vraisemblablement au caractère peu cristallisé de l'échantillon étudié.

## Verre synthétique final



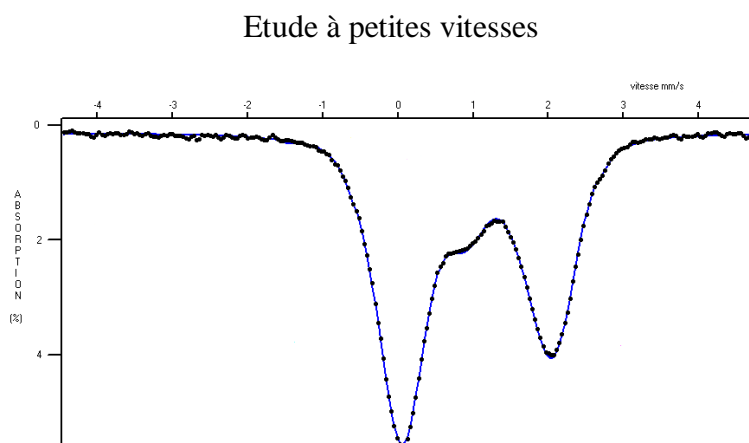
Ce spectre réalisé à grandes vitesses ( $-11 < v < +11$  mm/s) a permis de montrer qu'aucune trace d'impuretés magnétiques n'était présentes au sein de l'échantillon analysé. Du fait la largeur des raies à mi hauteur qui est très élevée (0.60mm/s largeur naturelle expérimentale = 0.25 mm/s) le spectre a été affiné en deux distributions d'éclatements quadrupolaires. Le résultat de ce calcul est reporté au tableau ci-dessous.

Les paramètres hyperfins relatifs à cet affinement sont reportés au tableau suivant :

DIS	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$\Delta^*$ (mm/s)	%	Site
1	1.06	0.25	1.96	68	$\text{Fe}^{2+}$
2	0.44	0.25	1.34	32	$\text{Fe}^{3+}$

$\Delta^*$  : éclatement quadrupolaire moyen

Les largeurs des deux distributions d'éclatements quadrupolaires sont très grandes (2 mm/s) ceci rend compte d'un très grand désordre autour du fer lié vraisemblablement au caractère peu cristallisé de l'échantillon étudié.



Les paramètres hyperfins relatifs à cet affinement sont reportés au tableau suivant :

DIS	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$\Delta^*$ (mm/s)	%	Site
1	1.035	0.25	1.97	71	$\text{Fe}^{2+}$
2	0.455	0.25	1.11	29	$\text{Fe}^{3+}$

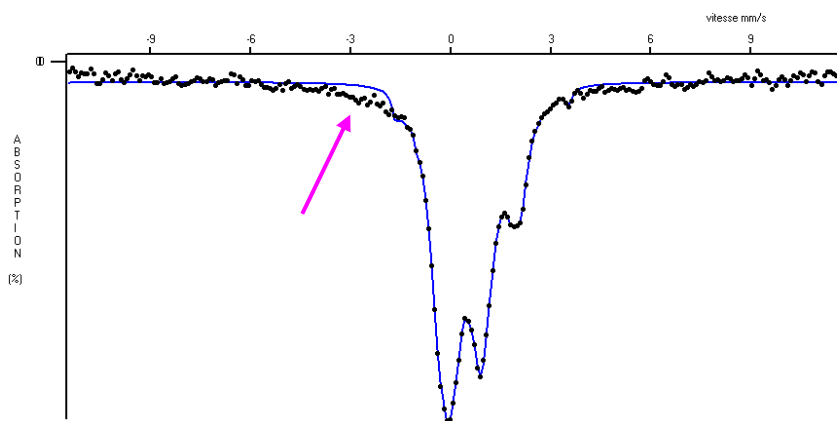
$\Delta^*$  : éclatement quadrupolaire moyen

Cette étude à petites vitesses corrobore celle réalisée à grandes vitesses et permet de préciser les paramètres hyperfins de deux sites distribués ainsi que leur proportion relative.

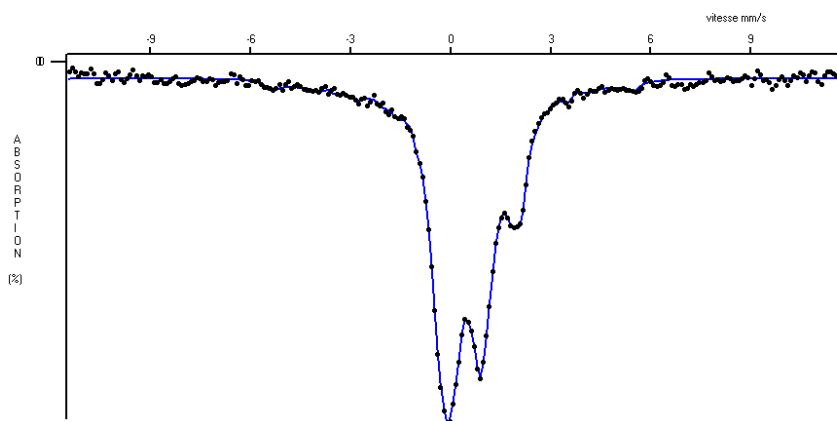
## Verre synthétique : essai 1

Un premier calcul sur la base de raies à profil lorentzien a été effectué. Toutefois, deux solutions peuvent permettre d'expliquer le spectre expérimental. Dans les deux cas le spectre expérimental peut être affiné en deux doublets quadrupolaires un relatif à du fer trivalent et le second à du fer divalent. Le fer trivalent est le site majoritaire ( $\approx 70\%$ ) dans les deux calculs. La différence des deux calculs intervient dans les valeurs des paramètres hyperfins déterminés pour les deux sites de fer.

Toutefois, la valeur de la largeur de raie à mi hauteur est très importante en comparaison avec celle mesurée pour le fer métallique (étalonnage). Ainsi sur la base de ces premiers calculs, le spectre expérimental a été affiné dans un premier temps à l'aide de deux distributions d'éclatements quadrupolaires signatures des deux sites de fer. Cet affinement corrobore les résultats du premier calcul.



Un tel calcul ne permet pas d'affiner le spectre de façon précise en dehors de la partie centrale. Il a été envisagé alors d'ajouter une contribution correspondant à une distribution de champs hyperfins dont les paramètres se rapprochent de ceux du fer métallique. Le résultat de cet affinement est représenté dans la figure ci – dessous.



Le spectre est maintenant bien affiné. L'existence de fer métallique qui reste très minoritaire se traduit alors pour cet échantillon par un sextuplet très déformé lié à la taille de particules de celui-ci. En effet le champ hyperfin moyen est loin de la saturation (33T) correspondant à une répartition de tailles de particules de fer métallique très faibles sans être toutefois nanométriques ce qui pourrait entraîner la présence de superparamagnétisme de grains fins.

Les paramètres hyperfins relatifs à cet affinement sont remportés dans le tableau suivant :

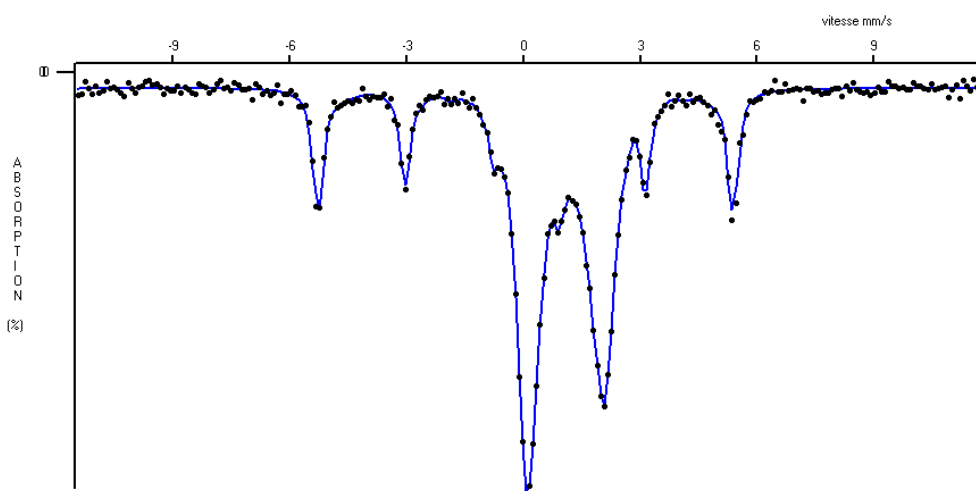
DIS	$\delta$ (mm/s)	$\Delta^*$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	H(T)	$\Gamma_{\text{moy}}$ (mm/s)	%	Site
1	0.001	-	0.0001	20	0.40	$\approx 10$	Fer métallique ?
2	0.31	1.17	-	-	0.25	$\approx 63$	$\text{Fe}^{3+}$
3	1.02	2.01	-	-	0.25	$\approx 27$	$\text{Fe}^{2+}$

$\Delta^*$  : éclatement quadrupolaire moyen

Les largeurs des deux distributions d'éclatements quadrupolaires sont très grandes (2 mm/s) ceci rend compte d'un très grand désordre autour du fer lié vraisemblablement au caractère peu cristallisé de l'échantillon étudié.

Il est à remarquer que nous avons pris le fer métallique comme base de calcul pour l'impureté. Le calcul ne nous permet pas d'affirmer que c'est bien du fer métallique. La résolution étant assez médiocre un calcul avec un oxyde de fer a conduit au même affinement. Nous avons retenu la solution du fer métallique au regard du premier échantillon. Mais rien n'est certain.

## Verre synthétique : essai 2



Les paramètres hyperfins relatifs à cet affinement sont reportés au tableau suivant :

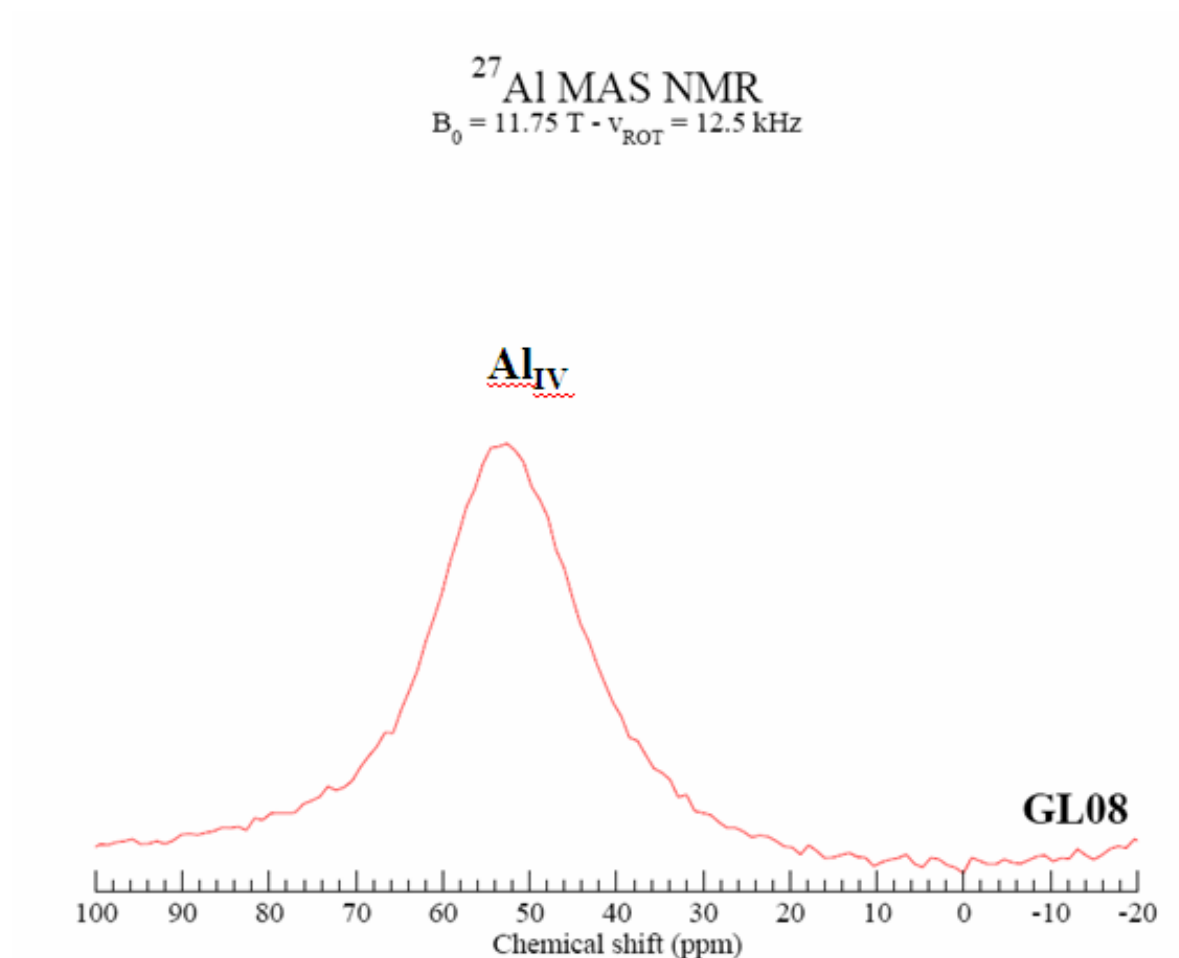
DIS	$\delta$ (mm/s)	$\Delta^*$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	H(T)	$\Gamma_{\text{moy}}$ (mm/s)	%	Site
1	0.001	-	0.0001	32.4	0.25	17	Fer métallique
2	0.90	1.85	-	-	0.25	31	$\text{Fe}^{2+}$
3	1.10	1.84	-	-	0.25	42	$\text{Fe}^{2+}$
4	0.31	0.77	-	-	0.25	10	$\text{Fe}^{3+}$

$\Delta^*$  : éclatement quadrupolaire moyen

Les largeurs des deux distributions d'éclatements quadrupolaires sont grandes ceci rend compte d'un très grand désordre autour du fer lié vraisemblablement au caractère peu cristallisé de l'échantillon étudié.

Le calcul nous permet de conclure à la présence de fer métallique.

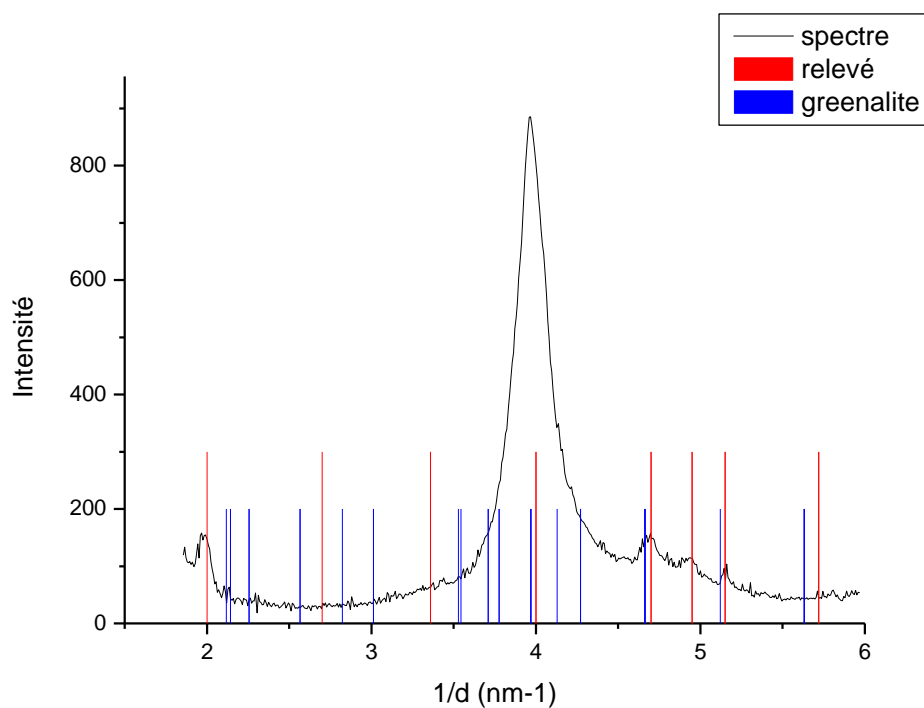
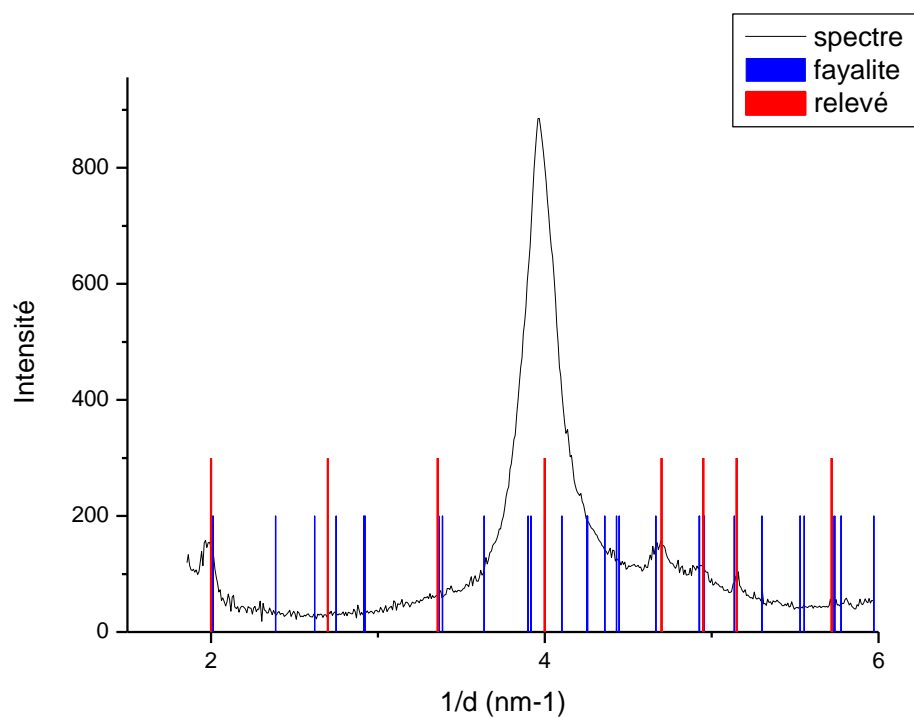
### Annexe 3 : Détermination de la coordinence de l'aluminium par RMN

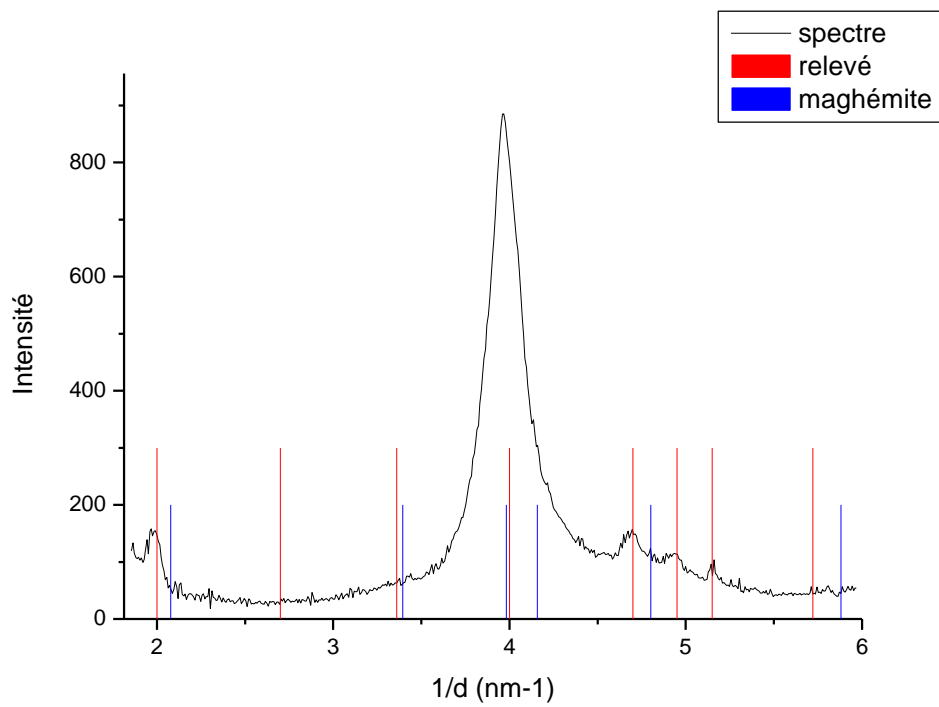
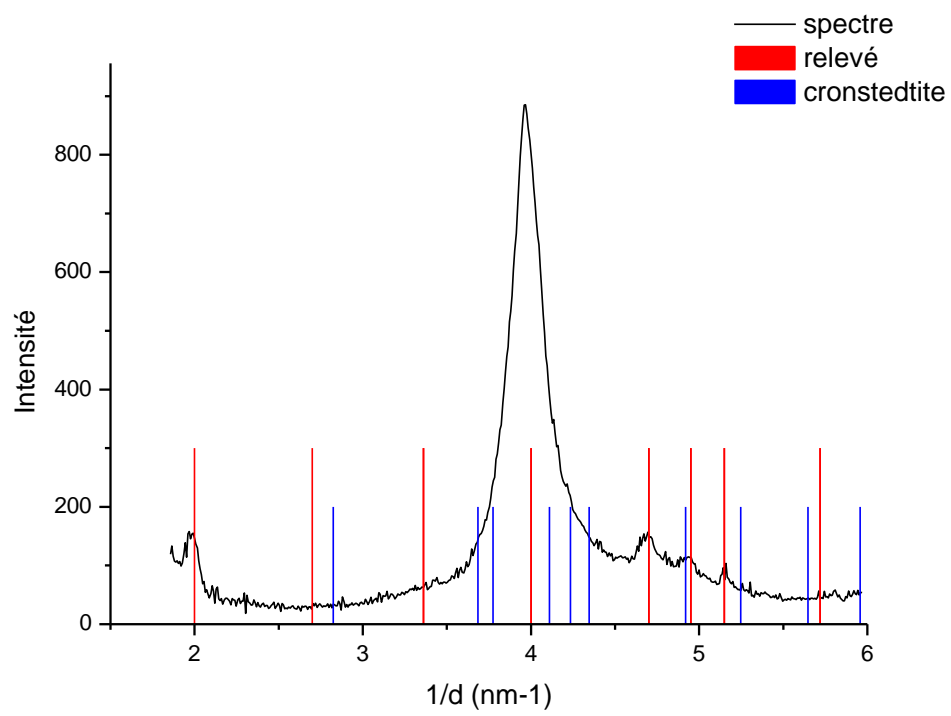


Spectre RMN de  $^{27}\text{Al}$  pour l'échantillon GL08-01

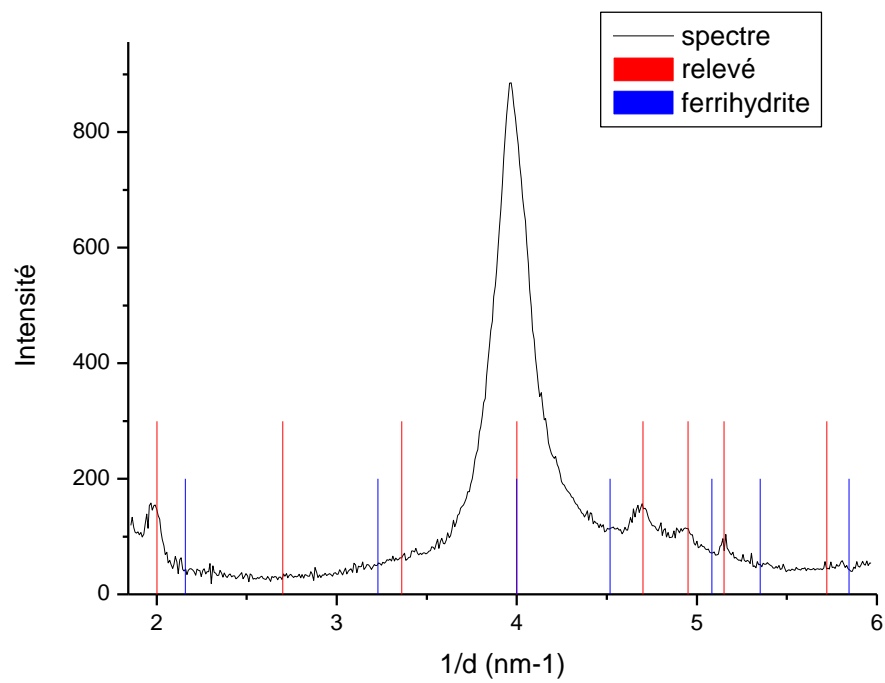
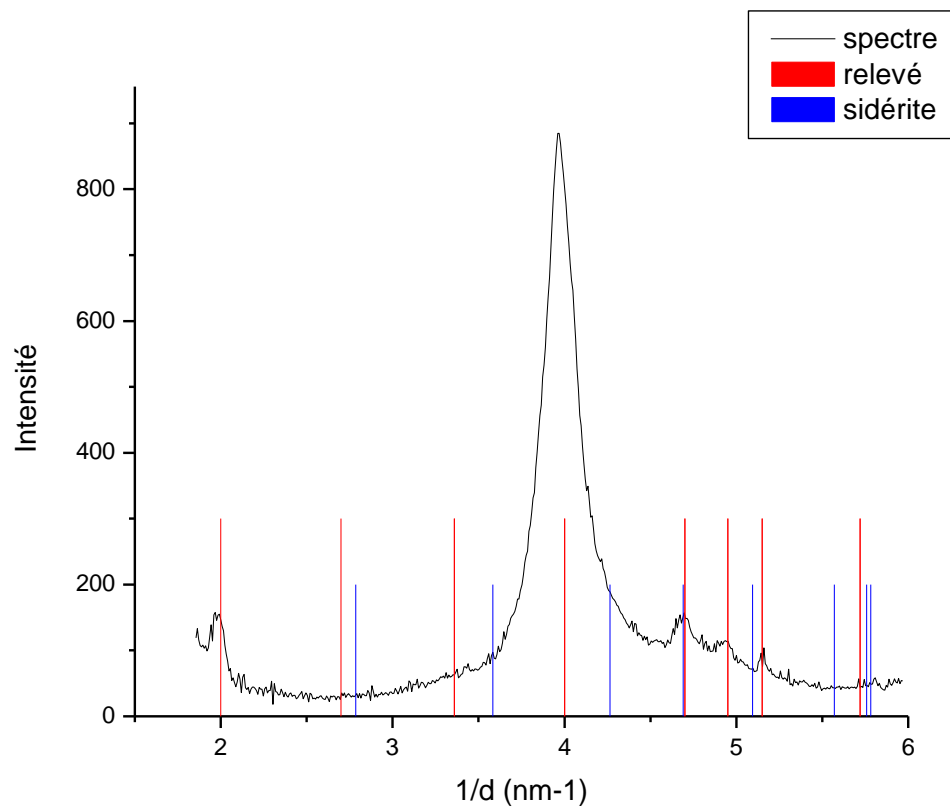
## Annexe 4 : Comparaison entre l'intégration radiale du cliché de diffraction des fibres de la zone intermédiaire et les valeurs de $1/d$ de différents composés

Les valeurs de  $1/d$  relevées directement à partir du cliché sont indiquées en rouge









## Annexe 5 : Composition de l'eau du site de Glinet (réelle et synthétique)

<b>Eh (mV/ENH)</b>	134
<b>pH</b>	6,7
<b>Si (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$8,36.10^{-5}$
<b>[Fe]<sub>tot</sub> (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$1,73.10^{-4}$
<b>%[Fe<sup>(II)</sup>]</b>	100
<b>%[Fe<sup>(III)</sup>]</b>	0
<b>Alcalinité (ég.L<sup>-1</sup>)</b>	$8,25.10^{-3} \pm 1,6.10^{-4}$
<b>C total (mol C.L<sup>-1</sup>)</b>	$1,83.10^{-2} \pm 2.10^{-4}$
<b>TIC (mol C.L<sup>-1</sup>)</b>	$6,25.10^{-3} \pm 2.10^{-4}$
<b>TOC (mol C.L<sup>-1</sup>)</b>	$1,82.10^{-2} \pm 4.10^{-4}$
<b>[F<sup>-</sup>] (mol. L<sup>-1</sup>)</b>	$3,27.10^{-6} \pm 4.10^{-7}$
<b>[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	n. d.
<b>[Cl<sup>-</sup>] (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$2,72.10^{-4} \pm 8.10^{-6}$
<b>[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$2,75.10^{-5} \pm 7.10^{-6}$
<b>[Na<sup>+</sup>] (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$2,55.10^{-4} \pm 2.10^{-6}$
<b>[Ca<sup>2+</sup>] (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$3,95.10^{-3} \pm 4.10^{-5}$
<b>[Mg<sup>2+</sup>] (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$2,30.10^{-4} \pm 2.10^{-6}$
<b>[K<sup>+</sup>] (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$5,15.10^{-5} \pm 7.10^{-7}$
<b>[Ba<sup>2+</sup>] (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	n. d.
<b>[Mn<sup>2+</sup>]<sub>total</sub> (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	n. d.
<b>[Sr<sup>2+</sup>] (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	n. d.

TOC : Total Organic Carbon / TIC : Total InorganicCarbon

**Caractérisation de l'eau de site, piézomètre 11, mars 2008, concentrations en mol.L<sup>-1</sup> ou en mol.L<sup>-1</sup> de carbone (d'après Saheb, 09)**

	<b>[Fe<sup>2+</sup>]</b>	<b>[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]</b>	<b>[Ca<sup>2+</sup>]</b>	<b>[Cl<sup>-</sup>]</b>
<b>Concentration cible (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$1.10^{-5}$	$7,8.10^{-3}$	$3,5.10^{-3}$	$3,5.10^{-4}$
<b>Sel utilisé</b>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	NaHCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	NaCl

**Paramètres de la solution synthétique de Glinet (d'après Saheb, 09)**

